



UNIVERSIDAD DE CANTABRIA
ESCUELA POLITÉCNICA DE INGENIERÍA
DE MINAS Y ENERGÍA



Trabajo Fin de Máster

Hidrógeno y Celdas de Combustible: tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Hydrogen and Fuel Cells: technologies, energy, economic and environmental aspects.

Para acceder al título de:

Máster Universitario en Ingeniería de Minas

Autor: Silvino Díaz Álvarez

Director: D. Pablo Bernardo Castro Alonso

Convocatoria: Septiembre - Octubre 2020

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Índice de contenidos

Resumen.....	5
Abstract.....	9
Palabras clave.....	11
Lista de abreviaturas.....	13
Lista de figuras.....	17
Lista de tablas.....	20
Agradecimientos.....	21
1. INTRODUCCIÓN.....	23
1.1. Visión general sobre el hidrógeno.....	23
2. ALCANCE Y OBJETIVOS.....	38
3. ESTADO DEL ARTE.....	39
3.1. El Hidrógeno.....	40
3.1.1. Propiedades físicas y químicas.....	41
3.1.2. Contenido en energía.....	44
3.2. Producción del hidrógeno.....	46
3.2.1. Introducción.....	46
3.2.2. Métodos de producción industrial del hidrógeno.....	68
3.2.3. Producción de hidrógeno por reformado de gas natural u otras materias primas no renovables.....	88
3.2.4. Producción de hidrógeno usando combustibles sólidos.....	97
3.2.5. Producción de hidrógeno por gasificación de biomasa y combustibles alternativos.....	114
3.2.6. Producción de hidrógeno por reformado de bio-alcoholes.....	128
3.2.7. Electrólisis del agua.....	132
3.2.8. Producción de hidrógeno mediante energía nuclear.....	152
3.2.9. Producción de hidrógeno vía separación del agua termoquímica.....	155
3.2.10. Métodos emergentes para la producción de hidrógeno.....	160
3.3. Células o celdas de combustible.....	167
3.3.1. Principios básicos de las células o celdas de combustible.....	169
3.3.2. Velocidades de reacción en los electrodos.....	173
3.3.3. Diseño de la pila de combustible.....	176
3.3.4. Suministro de gases y refrigeración.....	178
3.3.5. Principales tecnologías.....	180
3.3.6. Componentes del balance de planta.....	184
3.3.7. Parámetros clave en los sistemas de las celdas de combustible.....	185
3.3.8. Ventajas y desventajas de las celdas de combustible.....	186

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

3.3.9. Termodinámica de las celdas de combustible.....	189
3.3.10. Eficiencia de las celdas de combustible.....	207
3.3.11. Balance de materia y balance térmico en celdas de combustible.	211
3.3.12. Termodinámica de las celdas de combustible reversibles.....	213
3.3.13. Cinética de las reacciones en las celdas de combustibles.	216
3.3.14. Transporte de carga en las celdas de combustible.	236
3.3.15. Transporte de masa en las celdas de combustible.	257
3.3.16. Modelado de las celdas de combustible.	277
3.3.17. Caracterización de las celdas de combustible.	286
3.3.18. Sistemas de celdas de combustible.....	292
4. METODOLOGÍA.....	304
4.1. Eficiencia energética de los procesos de producción de hidrógeno.	304
4.1.1. Eficiencia energética de los procesos de reformado con vapor.	304
4.1.2. Eficiencia energética de los procesos de electrólisis.....	305
4.2. Eficiencia energética de los sistemas de pilas de combustible.	306
4.3. Aspectos económicos de los procesos de producción de hidrógeno.	312
4.4. Aspectos económicos de los sistemas de pilas de combustible.....	314
4.5. Aspectos medioambientales de los procesos de producción de hidrógeno y de los sistemas de pilas de combustible.....	321
5. RESULTADOS.....	341
5.1. Eficiencia energética, económica y medioambiental de los procesos de producción de hidrógeno.	341
5.2. Eficiencia energética, económica y medioambiental de las celdas de combustible.	364
5.3. Evaluación general de la eficiencia energética, económica y medioambiental de la economía del hidrógeno.	390
6. CONCLUSIONES.....	412
7. BIBLIOGRAFÍA.....	438

Resumen

En vista de una reducción deseable y drástica de las emisiones de gases de efecto invernadero a nivel mundial y de la explotación de recursos no renovables, la utilización de fuentes de energía, como la solar, eólica, hidráulica o de biomasa, son una opción obligatoria como así el uso de combustibles alternativos en el sector del transporte. En el contexto del desarrollo de nuevas tecnologías avanzadas de conversión de energía, se ha provocado un gran interés en la posible implementación de una economía a escala global basada en la hipótesis de que el hidrógeno podría desempeñar un papel fundamental como futuro portador de energía, en particular como combustible innovador en el campo de la automoción, donde podría flanquear o, en un escenario a largo plazo, reemplazar las tradicionales mezclas líquidas derivadas del petróleo en el sector del transporte.

El hidrógeno puede considerarse como el elemento más simple que existe. Un átomo de hidrógeno consta de un solo protón y un electrón. También es el elemento más abundante en el universo. A pesar de su simplicidad y abundancia, el hidrógeno no se produce de forma natural como gas en la Tierra, siempre se combina con otros elementos. El agua es una combinación de hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno es también uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. El hidrógeno no se encuentra de forma natural como gas en la Tierra y debe por tanto fabricarse. Esto se debe a que el gas hidrógeno es más ligero que el aire y como resultado se eleva a la atmósfera. El hidrógeno tiene el contenido energético en peso más alto de cualquier combustible común. Por otro lado, el hidrógeno tiene el menor contenido energético en volumen. Es el elemento más ligero, y es un gas a temperatura y presión normales. El hidrógeno natural siempre está asociado con otros elementos formando compuestos como agua, carbón y petróleo. Una vez separado, el hidrógeno puede quemarse como combustible o convertirse en electricidad. Por lo tanto, necesita ser producido y por esta razón no es una fuente primaria, sino sólo un portador de energía, que podría utilizarse en combinación con la electricidad en un innovador sistema energético general.

Para tener una mayor comprensión de las tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales en relación con el hidrógeno y las celdas de combustible es necesario partir de un análisis de los fundamentos de las principales tecnologías de producción del hidrógeno y del fascinante mundo interior de las celdas de combustible. Este análisis preliminar permitirá tener los conocimientos necesarios para consecuentemente ir enlazando todos los conceptos que interrelacionan ambas tecnologías de manera que posteriormente se pueda realizar un estudio pormenorizado que de luz sobre qué vías de producción de hidrógeno son las más factibles en la actualidad, y sobre cuál es la forma en que se usa la energía contenida en el hidrógeno en los sistemas basados en pilas de combustible, intentando analizar los aspectos energéticos, económicos y ecológicos que provocan el desarrollo y uso de ambas tecnologías.

Existen variadas técnicas y herramientas que se pueden utilizar para analizar estas variables, como planteamientos de balances de materia y energía para el cálculo de las eficiencias termodinámicas de los procesos, análisis del pozo a las ruedas, evaluación del ciclo de vida, análisis de costes del ciclo de vida, análisis de decisiones multicriterio, modelado del coste total de propiedad, evaluación del impacto del ciclo de vida. La aplicación de estas herramientas sobre la amplia información disponible sobre estas tecnologías da lugar a una serie de resultados y conclusiones que es preciso comparar y analizar con detalle para poner de relieve cuál es en la actualidad el verdadero estado de desarrollo de las mismas buscando la mejor alternativa desde una visión focalizada en la eficiencia energética, económica y medioambiental, de modo que se puedan extrapolar

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

cuáles son sus beneficios al implementarse de forma generalizada. Puede que en este aspecto existan grandes discrepancias y opiniones que es necesario analizar y contrastar, para de este modo obtener una visión clara y bien formada de forma que se puedan abordar las cuestiones futuras que se plantearán sobre las tecnologías de pila de combustible e hidrógeno y que provocarán la tarea nada fácil de la correcta toma de decisiones en relación al panorama energético que se desarrollaría mediante estas tecnologías.

Las tecnologías de hidrógeno y pilas de combustible, que cada vez se encuentran más evolucionadas, pueden ser claves para lograr los objetivos de seguridad energética y de cambio climático en varios sectores del sistema energético, como el transporte, la industria, y los edificios. El hidrógeno puede establecer los enlaces entre los diferentes sectores energéticos y redes de transmisión y distribución de energía, de modo que incida en un aumento de la flexibilidad operativa de los venideros sistemas de energía con emisiones más bajas de carbono, que se logrará mediante un transporte con muy bajas emisiones de carbono, incorporando las energías renovables variables a las que les correspondería un porcentaje muy alto dentro del mix de generación dentro del sistema energético, dando lugar a la descarbonización de los sectores de la industria y de los edificios.

Aunque el hidrógeno es una tecnología que provocaría una importante mitigación de gases de efecto invernadero, es necesario abordar y superar varios impedimentos importantes para provocar de forma general una evolución cada vez más creciente de las tecnologías de pila de combustible e hidrógeno. Estos retrasos en la implementación de este tipo de tecnologías se deben principalmente a los costes actuales de las pilas de combustible y los electrolizadores que de momento siguen siendo demasiado elevados, a la construcción de una extensa red de distribución de hidrógeno, así como la producción de un hidrógeno con una huella de carbono cada vez más baja a un coste rentable y razonable. Debido a los altos costes en que incurren actualmente la mayoría de las tecnologías de hidrógeno y pilas de combustible se encuentran inmersas en las primeras etapas de comercialización intentando desplazar a otras opciones energéticas que son más bajas en emisiones de carbono. Por tanto, seguramente se deberá plantear en el futuro más próximo la posibilidad de dar un impulso a estas tecnologías de modo que se puedan desarrollar de forma plena. Lógicamente son los gobiernos los que deberán fomentar estas tecnologías de pila de combustible e hidrógeno ayudando a su despliegue y posterior aceleración mediante una creación de una serie de herramientas de apoyo y financiación que garanticen este objetivo. De esta forma se pasará a una nueva etapa que dará lugar a la comercialización de vehículos eléctricos de pila de combustible y a la promoción de proyectos para la integración de las energías renovables fluctuantes que implementen las opciones del almacenamiento de energía basadas en el hidrógeno. La intensa colaboración de todos los sectores interesados puede mejorar y provocar la superación de los riesgos relacionados con las fuertes inversiones que sin duda se deben de realizar.

A pesar de los grandes esfuerzos necesarios para cambiar el mix energético actual, es necesario pensar no solo en los impactos en la economía y los sectores industriales que sustentan gran parte de la producción de bienes y servicios, sino también en las consecuencias de mantener el modelo actual y en la perpetuidad del planeta. Las variables climáticas y ambientales están siendo determinantes para que se adopten mundialmente las energías renovables. El futuro dependerá de la diversificación de estas fuentes, y el análisis y desarrollo de tecnologías energéticas basadas en hidrógeno puede ser la transición a una era de un mundo más sostenible. La creación de un nuevo panorama energético basado en las tecnologías de pila de combustible e hidrógeno requiere de tiempo, recursos, toma de decisiones políticas y la aplicación de mucha

ciencia y tecnología nacidas de la innovación, investigación y desarrollo en este campo. El mundo seguirá utilizando y evolucionando en base a los combustibles fósiles seguramente durante mucho tiempo, incluso encaminándose hacia un horizonte complejo con muchos temas por resolver. La solución para este escenario requerirá la implicación de políticos, científicos, empresarios, trabajadores y consumidores con una respuesta de carácter innovador. Con el futuro llamando a nuestra puerta, cuanto antes nos anticipemos a nuestras decisiones de forma sostenible, mayores son nuestras posibilidades para llegar a un acuerdo pacífico con la naturaleza.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Abstract

In view of a desirable and drastic reduction in greenhouse gas emissions worldwide and the exploitation of non-renewable resources, the use of energy sources, such as solar, wind, hydroelectric or biomass, are a mandatory option as well as the use of alternative fuels in the transport sector. In the context of the development of new advanced energy conversion technologies, there has been great interest in the possible implementation of a global scale economy based on the hypothesis that hydrogen could play a fundamental role as a future energy carrier, in particular as an innovative fuel in the automotive field, where it could flank or, in a long-term scenario, replace the traditional liquid blends derived from petroleum in the transport sector.

Hydrogen can be considered as the simplest element that exists. A hydrogen atom consists of a single proton and an electron. It is also the most abundant element in the universe. Despite its simplicity and abundance, hydrogen does not occur naturally as a gas on Earth, it always combines with other elements. Water is a combination of hydrogen and oxygen. Hydrogen is also one of the most abundant elements in the earth's crust. Hydrogen is not found naturally as a gas on Earth and must therefore be manufactured. This is because hydrogen gas is lighter than air and rises into the atmosphere as a result. Hydrogen has the highest energy content by weight of any common fuel. On the other hand, hydrogen has the lowest energy content by volume. It is the lightest element, and it is a gas at normal temperature and pressure. Natural hydrogen is always associated with other elements forming compounds such as water, coal and oil. Once separated, hydrogen can be burned as fuel or converted into electricity. Therefore, it needs to be produced and for this reason it is not a primary source, but only a carrier of energy, which could be used in combination with electricity in an innovative general energy system.

To have a better understanding of the technologies, energy, economic and environmental aspects in relation to hydrogen and fuel cells, it is necessary to start from an analysis of the fundamentals of the main hydrogen production technologies and the fascinating inner world of cells made out of fuel. This preliminary analysis will allow to have the necessary knowledge to consequently go linking all the concepts that interrelate both technologies so that later a detailed study can be carried out on which hydrogen production routes are the most feasible at present, and on which It is the way in which the energy contained in hydrogen is used in systems based on fuel cells, trying to analyze the energy, economic and ecological aspects that cause the development and use of both technologies.

There are various techniques and tools that can be used to analyze these variables, such as mass and energy balance approaches for calculating thermodynamic efficiencies of processes, well-to-wheel analysis, life cycle assessment, cost analysis of the life cycle, multi-criteria decision analysis, total cost of ownership modeling, life cycle impact assessment. The application of these tools on the extensive information available on these technologies gives rise to a series of results and conclusions that must be compared and analyzed in detail to highlight what is currently the true state of development of the same looking for the best alternative from a vision focused on energy, economic and environmental efficiency, so that its benefits can be extrapolated when implemented in a generalized way. There may be great discrepancies and opinions in this regard that need to be analyzed and contrasted, in order to obtain a clear and well-formed vision so that future questions that will arise about fuel cell and hydrogen technologies can be addressed and that will provoke the not easy task of correct decision-making in relation to the energy landscape that would be developed through these technologies.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Hydrogen and fuel cell technologies, which are increasingly evolved, can be key to achieving energy security and climate change objectives in various sectors of the energy system, such as transport, industry, and buildings. Hydrogen can establish the links between different energy sectors and energy transmission and distribution networks, thereby increasing the operational flexibility of future energy systems with lower carbon emissions, which will be achieved through transport with very low carbon emissions, incorporating variable renewable energies to which a very high percentage would correspond within the generation mix within the energy system, leading to the decarbonization of the industrial and building sectors.

Although hydrogen is a technology that would cause significant greenhouse gas mitigation, several major impediments need to be addressed and overcome in order to drive an ever-increasing evolution of hydrogen and fuel cell technologies overall. These delays in the implementation of this type of technology are mainly due to the current costs of fuel cells and electrolyzers, which are still too high for the moment, the construction of an extensive hydrogen distribution network, as well as the production of a hydrogen with an increasingly low carbon footprint at a profitable and reasonable cost. Due to the high costs currently incurred by most hydrogen and fuel cell technologies, they are in the early stages of commercialization trying to displace other energy options that are lower in carbon emissions. Therefore, the possibility of giving a boost to these technologies so that they can be fully developed should surely be considered in the near future. Logically, it is the governments that should promote these hydrogen and fuel cell technologies, helping their deployment and subsequent acceleration through the creation of a series of support and financing tools that guarantee this objective. In this way, a new stage will be passed that will lead to the commercialization of fuel cell electric vehicles and the promotion of projects for the integration of fluctuating renewable energies that implement energy storage options based on hydrogen. The intense collaboration of all interested sectors can improve and lead to overcoming the risks related to the heavy investments that undoubtedly must be made.

Despite the great efforts required to change the current energy mix, it is necessary to think not only about the impacts on the economy and the industrial sectors that sustain a large part of the production of goods and services, but also about the consequences of maintaining the model current and in the perpetuity of the planet. Climate and environmental variables are being decisive for the adoption of renewable energies worldwide. The future will depend on the diversification of these sources, and the analysis and development of hydrogen-based energy technologies may be the transition to an era of a more sustainable world. Creating a new energy landscape based on hydrogen and fuel cell technologies requires time, resources, political decision-making, and the application of a lot of science and technology born of innovation, research and development in this field. The world will continue to use and evolve based on fossil fuels surely for a long time, even heading towards a complex horizon with many issues to be resolved. The solution for this scenario will require the involvement of politicians, scientists, businessmen, workers and consumers with an innovative response. With the future knocking at our door, the sooner we anticipate our decisions in a sustainable way, the better our chances are to come to a peaceful agreement with nature.

Palabras clave

Hidrógeno
Reformado con vapor de agua del metano
Electrólisis del agua
Celda de combustible
Pila de combustible
Energías renovables variables
Producción de hidrógeno
Cambio climático
Eficiencia energética
Emisiones de gases de efecto invernadero

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Lista de abreviaturas

AD	Abiotic Depletion – Destrucción abiótica
AFC	Alcaline Fuel Cell – Celda de combustible alcalina
AGR	Acid Gas Removal
AHP	Analytic Hierarchy Process – Proceso de jerarquía analítica
AP	Acidification Potential - Potencial de acidificación
APU	Auxiliary Power Unit
APR	Aqueous-Phase Reforming – Reformado en fase acuosa
ASR	Area Specific Resistance – Resistencia específica de área
ASU	Air Separation Unit – Unidad de separación del aire
ATR	Autothermal Reforming – Reformado autotérmico
AWE	Alkaline Water Electrolysis
BEV	Battery Electric Vehicle
BFB	Bubbling Fluidized Bed
BP	Bipolar Plate
CAES	Compressed Air Energy Storage
CA	Corriente Alterna
CAUC	Captura Almacenamiento Uso del Carbono
CC	Corriente Continua
CCUS	Carbon Capture Use and Storage
CFD	Computational Fluid Dynamics – Dinámica de Fluidos Computacional
CHP	Combined Heat and Power – Cogeneración de calor y electricidad
CLC	Chemical Looping Combustion
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
CPOX	Catalytic Partial Oxidation
DBFC	Direct Borohydride Fuel Cell
DCFC	Direct Carbon Fuel Cell

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

DCL	Dual Chemical Looping
DFMA	Design for Manufacturing and Assembly
DFT	Density Functional Theory – Teoría del funcional de la densidad
EOR	Enhanced Oil Recovery – Recuperación mejorada de petróleo
EP	Eutrophication Potential – Potencial de eutrofización
ESR	Ethanol Steam Reforming
FBC	Fluidized Bed Combustion
FC	Fuel Cell
FCEV	Fuel Cell Electric Vehicle
GDE	Gas Diffusion Electrode
GDL	Gas Diffusion Layer – Capa de difusión de gas
GEI	Gases Efecto Invernadero
GT	Gas Turbine – Turbina de gas
GTCC	Gas Turbine Combined Cycle
GWP	Global Warming Potential
HER	Hydrogen Evolution Reaction
HHV	Higher Heating Value
HOR	Hydrogen Oxidation Reaction – Reacción de oxidación del hidrógeno
HRS	Hydrogen Refuelling Station
HTP	Human Toxicity Potential – Potencial de toxicidad humana
HTSE	High Temperature Steam Electrolisys
IGCC	Integrated Gasification Combined Cycle
IGFC	Integrated Gasification Fuel Cell
ILCD	International Reference Life Cycle Data
ISO	International Organization for Standardization
LCA	Life Cycle Assessment – Evaluación del ciclo de vida
LCC	Life Cycle Cost – Coste del ciclo de vida
LCCA	Life Cycle Cost Analysis – Análisis de costes del ciclo de vida

LCI	Life Cycle Inventory – Inventario del ciclo de vida
LCIA	Life Cycle Impact Assessment
LCOE	Levelized Cost of Electricity - Levelized Cost of Energy
LCOH	Levelized Cost of Hydrogen
LHV	Lower Heating Value
LOHC	Liquid Organic Hydrogen Carrier
MACI	Motores Alternativos de Combustión Interna
MCDA	Multiple-Criteria Decision Analysis
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cells
MEA	Membrane Electrode Assembly
MEF	Marginal Emission Factor – Factor de emission marginal
MIEC	Mixed Ion-Electron Conductors
MTBF	Mean Time Between Failures – Tiempo medio entre averías
NRB	Nitrate Reducing Bacteria
ODP	Ozone Depletion Potential – Potencial de destrucción de ozono
OER	Oxygen Evolution Reaction
ORR	Oxygen Reduction Reaction – Reacción de reducción del oxígeno
OTEC	Ocean Thermal Energy Conversion
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cells
PBI	Polybenzimidazole
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PEC	Photoelectrochemical Cell
PEME	Proton Exchange Membrane Electrolysis
PEMFC	Proton-Exchange Membrane Fuel Cells
PEMWE	Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolyser
PNSB	Purple Non Sulphur Bacteria
POCP	Photochemical Ozone Creation Potential

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

POX	Partial Oxidation
PROX	PReferential OXidation
PSA	Pressure Swing Adsorption – Adsorción por oscilación de presión
PtoG	Power to Gas
SCL	Syngas Chemical Looping
SCWG	Super Critical Water Gasification
SCWR	Supercritical Water Reactor
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
SOEC	Solid Oxide Electrolyzer Cell
SPE	Solid Polymer Electrolyte
SR	Steam Reforming
SRB	Sulfate Reducing Bacteria
ST	Steam Turbine – Turbina de vapour
STP	Standard Temperature and Pressure
TCO	Total Cost of Ownership – Coste total de propiedad
TPB	Triple Phase Boundary – Frontera de triple fase
TTW	Tank to Wheels – Del tanque a las ruedas
UE	Unión Europea
UPS	Uninterrupted Power System – Sistema de alimentación ininterrumpida
WGS	Water Gas Shift
WTW	Well to Wheels – Del pozo a las ruedas
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia – Itrio estabilizado con zirconio

Lista de figuras

Figura 1 - Rutas de obtención de hidrógeno mediante energías renovables [2].	24
Figura 2 - Demanda anual global de hidrógeno desde 1975 [3].	25
Figura 3 - Cadena de valor del hidrógeno actualmente [3].	27
Figura 4 - Formas de almacenamiento del hidrógeno [2].	28
Figura 5 - Almacenamiento subterráneo en formaciones geológicas. (Fuente: Internet).	29
Figura 6 - Visión de una economía basada en el hidrógeno [Fuente: Internet].	30
Figura 7 - Pila de combustible aplicada a un automóvil [Fuente: Internet].	39
Figura 8 - Propiedades del hidrógeno [Fuente: Internet].	41
Figura 9 - Configuraciones del hidrógeno molecular [Fuente: Internet].	42
Figura 10 - Isótopos del hidrógeno [Fuente: Internet].	43
Figura 11 - Densidad de energía volumétrica (GJ/m^3) y gravimétrica (GJ/T) y	44
Figura 12 - Relación hidrógeno-carbono de combustibles comunes en el transporte [6].	49
Figura 13 - Sistema de hidrógeno-pila de combustible para el sector del transporte [6].	52
Figura 14 - Recursos que contienen hidrógeno de forma natural.	53
Figura 15 - Fuentes de energía sostenibles.	54
Figura 16 - Métodos de producción de hidrógeno.	55
Figura 17 - Rutas de producción sostenible de hidrógeno para aplicaciones.	55
Figura 18 - Energía requerida para dividir una molécula de agua (entalpía de	56
Figura 19 - Formas de conversión de energía para la producción de hidrógeno [6].	57
Figura 20 - Métodos de producción de hidrógeno de acuerdo a la escala de producción [6].	58
Figura 21 - Métodos de producción de hidrógeno a través de	59
Figura 22 - Formas de división del agua para la producción de hidrógeno a través de la energía nuclear [6].	60
Figura 23 - Producción sostenible de hidrógeno mediante opciones de separación del agua [6].	61
Figura 24 - Producción sostenible de hidrógeno mediante opciones de separación del agua [6].	62
Figura 25 - Producción sostenible de hidrógeno mediante opciones de separación del agua [6].	63
Figura 26 - Opciones de extracción del hidrógeno de otros recursos diferentes al agua [6].	64
Figura 27 - Opciones de extracción del hidrógeno de otros recursos diferentes al agua [6].	64
Figura 28 - Clasificación de sistemas de producción de hidrógeno de base fotónica [6].	65
Figura 29 - Representación gráfica de: a) SR; b) POX; c) ATR [4].	75
Figura 30 - Esquema de un típico reformador de vapor [4].	76
Figura 31 - Esquema típico de un reformador autotérmico [4].	78
Figura 32 - ATR de metanol, calor de reacción frente a O_2/C ; eficiencia frente a O_2/C [4].	81
Figura 33 - Diagrama de bloques de una planta convencional de producción	91
Figura 34 - Diagrama de flujo organizacional de varios procesos involucrados en la producción de	98
Figura 35 - Tipos de combustibles sólidos primarios con una descripción	99
Figura 36 - Proceso de gasificación a escala industrial con gasificador de corriente descendente BGL [4].	102
Figura 37 - Gasificación con corriente de vapor ultrasobrecalentado [4].	104
Figura 38 - Obtención de gas de síntesis por proceso de lazo químico SCL [4].	106
Figura 39 - Proceso DCL sin gasificación [4].	107
Figura 40 - Esquema de flujo de posibles reacciones que tienen lugar dentro del proceso ATR [4].	108
Figura 41 - Proceso WGS [4].	109
Figura 42 - Proceso AGR [4].	112
Figura 43 - Conversión de biomasa a hidrógeno [4].	114
Figura 44 - Gasificación seguida de reformado con vapor [4].	115
Figura 45 - Etapas básicas junto con los procesos implementados	119
Figura 46 - Resumen de las principales tecnologías de gasificación [7].	120
Figura 47 - Esquema de gasificador de corriente ascendente y descendente [7].	120
Figura 48 - Esquema del gasificador BFB: (1) Gasificador de lecho fluidizado; (2) ciclón;	121
Figura 49 - Esquema del gasificador de lecho fluidizado circulante [7].	122
Figura 50 - Principio del gasificador de lecho fluidizado dual [7].	123
Figura 51 - Gasificador de lecho fluidizado dual de dos etapas: (a) N-DFBG; (b) T-DFBG [7].	124
Figura 52 - Propiedades físicas del agua a alta temperatura [7].	125
Figura 53 - Esquema de reacción propuesto del reformado	129
Figura 54 - Esquema de una celda alcalina de electrólisis [8].	134
Figura 55 - Rendimientos electroquímicos de una celda convencional de electrólisis alcalina de agua. I, voltaje termodinámico; II, caída óhmica del electrolito; III, sobrevoltaje anódico asociado con el OER; IV, sobrevoltaje catódico asociado al HER; V, caída óhmica en la línea eléctrica principal. $\epsilon_{\Delta H}$ =eficiencia entálica [8].	137
Figura 56 - Generador alcalino de hidrógeno [Fuente: Internet].	138
Figura 57 - Diseño básico simplificado de una sola celda en una electrólisis de agua PEM [7].	141
Figura 58 - Disposición general de un sistema de electrólisis PEM que consta del electrolizador,	142
Figura 59 - Esquema de la producción de hidrógeno mediante una SOEC [4].	144
Figura 60 - Necesidad de energía para la reacción de electrólisis en función de la temperatura;	145
Figura 61 - Representación esquemática de la celda SOEC de tres capas (cátodo/electrolito/ánodo)	145
Figura 62 - Configuraciones de celdas SOEC: a) tubular; b) plana [4].	148
Figura 63 - Planta SOEC con recuperación del calor residual [4].	149
Figura 64 - Esquemas de una SOSE asistida por gas natural para la producción	150
Figura 65 - Rango típico de rendimiento representado por curvas $i - V$ logrados con tecnología HTSE	151
Figura 66 - Rutas potenciales para la producción de hidrógeno mediante energía nuclear [9].	154

Hidrógeno y Celdas de Combustible: tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Figura 67 - Clasificación de los ciclos termoquímicos de dos etapas para la separación del agua [6].	156
Figura 68 - Representación simplificada del ciclo termoquímico S-I [6].	157
Figura 69 - Diagrama de flujo simplificado de una planta S-I [6].	158
Figura 70 - Diagrama del ciclo Cu - Cl de cuatro etapas [4].	159
Figura 71 - Esquema del ciclo híbrido de azufre HyS [7].	159
Figura 72 - Descripción del proceso de digestión anaerobia [4].	161
Figura 73 - Producción de hidrógeno molecular del piruvato [4].	162
Figura 74 - Resumen del mecanismo de producción fotobiológica de H_2 por algas. La vía de transporte de electrones dependiente de la luz solar para la producción de hidrógeno se muestra en algas verdes y	164
Figura 75 - Mecanismo de producción de H_2 fotofermentativos por PNSB mediante	165
Figura 76 - Ilustración de fotosíntesis natural y artificial [5].	166
Figura 77 - Celda solar fotovoltaica conectada en serie con un dispositivo PEC [5].	167
Figura 78 - Ilustración esquemática de la conversión de energía	168
Figura 79 - Reacciones en los electrodos y flujo de carga para celda de combustible con un electrolito ácido y con un electrolito alcalino [10].	171
Figura 80 - Sección transversal de la pila de combustible que ilustra las principales etapas	172
Figura 81 - Energía de activación y formación de productos de reacción [Fuente: Internet].	173
Figura 82 - Energía de enlace versus distancia internuclear para el enlace hidrógeno-hidrógeno: (1) no	174
Figura 83 - Esquema de la reacción de combustión de $H_2 - O_2$. (Las flechas indican el movimiento relativo de las moléculas que participan en la reacción). Comenzando con los gases reactivos $H_2 - O_2$ (1), los enlaces hidrógeno-hidrógeno y oxígeno-oxígeno deben romperse primero, lo que requiere un aporte de energía (2) antes de que se formen los enlaces hidrógeno-oxígeno, que conducen a la producción de energía (3, 4) [11].	175
Figura 84 - Conexión de borde simple de celdas de combustible de tres planos en serie.	176
Figura 85 - Celda única con placas terminales para recoger la corriente de toda la cara del electrodo adyacente y aplicando gases a cada electrodo. Una pila de tres celdas que muestra cómo las placas bipolares conectan el ánodo de una celda al cátodo de su vecino [10].	177
Figura 86 - La construcción de unidades cátodo-electrolito-ánodo con sellos en el borde que evitan la entrada o salida de los gases a través de los bordes de los electrodos porosos [10].	178
Figura 87 - Pila de tres celdas, con colectores externos. A diferencia de la pila que se	179
Figura 88 - Colector interno. Una placa bipolar más compleja permite alimentar.	180
Figura 89 - Resumen de los cuatro potenciales termodinámicos. Se relacionan entre sí por las compensaciones del término "energía del medio ambiente" TS y el término "trabajo de expansión" pV [9].	193
Figura 90 - Voltaje reversible E_T frente a la temperatura para la oxidación.	201
Figura 91 - Celda de concentración de hidrógeno [11].	205
Figura 92 - Eficiencia reversible (PCS) de la celda de combustible $H_2 - O_2$ en comparación con	209
Figura 93 - Eficiencia de la pila de combustible en condiciones de	211
Figura 94 - Balance térmico en una celda de combustible [11].	213
Figura 95 - Balance térmico en una pila de combustible reversible que ilustra	215
Figura 96 - Eficiencia reversible (PCS) de la electrólisis del agua en comparación con una celda de combustible $H_2 - O_2$. La eficiencia termodinámica de la electrólisis aumenta con el aumento de la temperatura, mientras que la eficiencia termodinámica de la pila de combustible disminuye al aumentar la temperatura [11].	216
Figura 97 - Una barrera de activación ($\Delta G + +$) impide la conversión de reactivos en productos.	219
Figura 98 - Esquema de la reacción de transferencia de carga del hidrógeno quimiadsorbido [9].	220
Figura 99 - Esquema energético de la reacción de transferencia de carga del hidrógeno quimiadsorbido [11].	220
Figura 100 - En equilibrio, la diferencia de energía química libre (a) a través de una	223
Figura 101 - Posibilidad hipotética para la forma del perfil de voltaje de la pila de combustible [11].	224
Figura 102 - Si se reduce el potencial de Galvani a través de una interfaz de reacción, la energía libre de la reacción directa se verá favorecida sobre la reacción inversa. Mientras que la energía química (a) del sistema es el mismo que antes, cambiar el potencial eléctrico (b) altera el equilibrio entre las barreras	225
Figura 103 - Extracción de una corriente neta de una celda de combustible requiere	226
Figura 104 - Relación entre η y j según la ecuación de Butler-Volmer [11].	227
Figura 105 - Efecto del sobrevoltaje de activación sobre el rendimiento de la pila de combustible [11].	228
Figura 106 - La representación $j - \eta$ de una hipotética reacción electroquímica [11].	232
Figura 107 - Contribuciones relativas a la pérdida de activación del ánodo de la pila de combustible $H_2 - O_2$ frente al cátodo. La mayor parte de la pérdida por sobrevoltaje de activación se produce.	233
Figura 108 - Esquema simplificado de la interfaz electrodo-electrolito en una celda de combustible,	234
Figura 109 - Diagrama de volcán que muestra que los materiales con fuerzas de absorción	236
Figura 110 - En una pila de combustible de $H_2 - O_2$, la acumulación de protones/electrones	237
Figura 111 - Ilustración del transporte de carga a lo largo de un conductor	239
Figura 112 - (a) Perfil de voltaje hipotético de una celda de combustible en equilibrio termodinámico; (b) Efecto de pérdidas de activación en el ánodo y cátodo en el perfil de voltaje de la celda de combustible; (c) Efecto de las pérdidas óhmicas en el perfil de voltaje de la celda de combustible [11].	241
Figura 113 - Efecto de la pérdida óhmica sobre el rendimiento de la pila de combustible [11].	241
Figura 114 - La resistencia óhmica total presentada por una pila de combustible es en realidad una combinación de resistencias, cada una atribuida a diferentes componentes de la pila de combustible [11].	243
Figura 115 - Ilustración de los mecanismos de transporte de carga [11].	244
Figura 116 - Estructura química del Nafion, y vista microscópica	249
Figura 117 - Contenido de agua en relación con la actividad del agua para	250
Figura 118 - Difusividad del agua $D\lambda$ en Nafion frente al contenido de agua λ a 303 K [11].	252
Figura 119 - Conductividad de electrolitos YSZ y GDC frente a la temperatura [11].	254
Figura 120 - Un electrodo catódico de una SOFC estándar (a); un electrodo iónico-electrónico mixto	256

Figura 121 - Esquema de la capa de difusión que se desarrolla en el ánodo	259
Figura 122 - Esquema de la situación del transporte de masa	260
Figura 123 - Dependencia con el tiempo de los perfiles de concentración.....	261
Figura 124 - Pérdidas debidas a la concentración por efectos nerstianos [11].....	266
Figura 125 - Efecto de las pérdidas de concentración sobre el rendimiento de la celda de combustible [11].....	267
Figura 126 - Esquema bidimensional del transporte de masa	270
Figura 127 - Esquema de un modelo de transporte bidimensional incluyendo la difusión y la convección [11].....	272
Figura 128 - Modos de transporte de gas en diversas geometrías de canales de flujo. Cada tipo de canal induce un esquema diferente de transporte convectivo en el electrodo [11].....	276
Figura 129 - Efecto de los principales factores que contribuyen al rendimiento de la pila de combustible [11].....	278
Figura 130 - Representación gráfica del efecto de una pérdida de corriente de fuga.....	279
Figura 131 - Comparación de los resultados de nuestro modelo simple	281
Figura 132 - Detalle del flujo: a) modelo 1D para la PEMFC; b) modelo 1D para la SOFC [11].....	282
Figura 133 - a) Estación de prueba típica para las PEMFC; b) Estación de prueba típica para las SOFC [11].....	291
Figura 134 - Esquema de dos sistemas de pilas de combustible: a) sistema estacionario de pila de combustible para el sector residencial; b) sistema de pila de combustible portátil [11].....	293
Figura 135 - Interconexión de pila vertical [11].....	293
Figura 136 - Vista 3D de una pila de combustible con celdas bipolares [11].....	294
Figura 137 - Ejemplo de método de sellado que incorpora juntas alrededor de los bordes de cada celda [11].....	295
Figura 138 - Configuración planar de interconexión [11].....	295
Figura 139 - Vistas finales y laterales del diseño tubular SOFC empleado por Siemens-Westinghouse [11].....	296
Figura 140 - Diagrama de un sistema de pila de combustible simple con un sistema de control [11].....	303
Figura 141 - Diagrama de flujo del proceso de reformado [10].....	305
Figura 142 - Diagrama de flujo del proceso electrólisis.....	305
Figura 143 - Curva de polarización típica de una celda de combustible [5].....	308
Figura 144 - Balance de planta de una pila de combustible [12].....	309
Figura 145 - Eficiencias de pila de combustible y de la planta basada en una pila de combustible [12].....	309
Figura 146 - Modelado de costes totales de propiedad (TCO).....	316
Figura 147 - Resumen de la metodología LCA [13].....	323
Figura 148 - Esquema de las etapas para el inventario de las categorías de punto final [14].....	325
Figura 149 - Resumen de principales tecnologías CCUS [7].....	329
Figura 150 - Diagrama de bloques simplificado de una planta SMR moderna.....	329
Figura 151 - Opciones de remoción del CO_2 a partir de corrientes de gas dentro de una planta SMR [7].....	330
Figura 152 - Diagrama de bloques de planta con captura de CO_2 integrada mediante tecnología VSA [7].....	331
Figura 153 - Diagrama de bloques de planta SMR con captura de CO_2 con absorción química y método PSA.....	331
Figura 154 - Diagrama de bloques de un proceso de carbón a hidrógeno con captura de CO_2 [7].....	332
Figura 155 - Tecnologías de captura de CO_2 para corrientes gaseosas ricas.....	333
Figura 156 - Tecnologías de captura de CO_2 para corrientes de gas diluidas.....	335
Figura 157 - Opciones tecnológicas para la descomposición termocatalítica del metano.....	336
Figura 158 - Diagrama de bloques de una HTGR integrado con SMR con captura de CO_2 [7].....	337
Figura 159 - Proceso de reformado de metano basado en energía solar [7].....	338
Figura 160 - Comparación de la eficiencia energética de varios procesos de producción del hidrógeno.....	345
Figura 161 - Resumen de eficiencias energéticas de los principales métodos de producción de hidrógeno.....	349
Figura 162 - Resumen de costes de producción de hidrógeno de las principales rutas de obtención de hidrógeno.....	359
Figura 163 - Intensidad de emisiones de CO_2 en la producción de hidrógeno.....	360
Figura 164 - Agua requerida para los procesos de producción de hidrógeno.....	361
Figura 165 - Desglose de costes de la pila de combustible PEM mediante el porcentaje relativo del coste de componentes de la pila de 50 KW_e para un volumen de producción de 1000 unidades al año.....	375
Figura 166 - Desglose del coste de pila de combustible PEM por porcentaje relativo del coste de los componentes al coste de la pila general para sistemas de 50 kW_e	376
Figura 167 - Desglose de los costes directos de fabricación de la CCM en $\$kW^{-1}$	376
Figura 168 - Desglose de los costes directos de fabricación de las BPP en $\$kW^{-1}$; % respecto a los costes directos totales.....	377
Figura 169 - Costes directos para sistemas basados en pilas de combustible PEM.....	378
Figura 170 - Beneficios totales de las externalidades para un sistema de cogeneración basado en pila de combustible tipo PEM.....	381
Figura 171 - Costes de electricidad para un sistema de cogeneración basado en pila de combustible tipo PEM de 50 KW_e . El LCOE con ahorros TCO es más favorable en la región 2.....	382
Figura 172 - Eficiencia TTW de FCEV con almacenamiento de hidrógeno gas.....	389
Figura 173 - EficienciaTTW de FCEV con almacenamiento de hidrógeno líquido.....	389

Lista de tablas

Tabla 1 - Procesos de producción, materias primas y fuentes de energía.	68
Tabla 2 - Mecanismos limitantes y sus efectos sobre la velocidad de reacción [adaptada de 4].	82
Tabla 3 - Producción de hidrógeno por reformado de varios hidrocarburos [4].	86
Tabla 4 - Temperaturas típicas de reformado de varios hidrocarburos [4].	86
Tabla 5 - Principales tipos de celdas de combustible.	181
Tabla 6 - Resumen de los procesos de transporte para el transporte de carga.	239
Tabla 7 - Resumen de valores típicos de las PEMFC de baja temperatura frente a las SOFC de alta temperatura.	280
Tabla 8 - Características del electrolizador.	306
Tabla 9 - Categorías de impactos recomendadas en FC-HyGuide.	327
Tabla 10 - Ecuaciones estequiométricas del reformado con vapor del etanol.	341
Tabla 11 - Poder calorífico inferior de cada componente del reformado con vapor del etanol.	341
Tabla 12 - Valores de caudal másico calculados a partir del reformador de etanol.	341
Tabla 13 - Ecuaciones estequiométricas del reformado con vapor del gas natural.	342
Tabla 14 - Poder calorífico inferior de cada componente del reformado con vapor del gas natural.	342
Tabla 15 - Caudales másicos calculados para el reformador de gas natural.	343
Tabla 16 - Ecuaciones estequiométricas del reformado con vapor del biogás.	344
Tabla 17 - Poder calorífico inferior de cada componente en el proceso del reformado con vapor del biogás.	344
Tabla 18 - Valores de caudal másico calculados del reformador del biogás.	344
Tabla 19 - Consumo de agua en L/kgH_2 producido.	361
Tabla 20 - Eficiencias de las mejores tecnologías de pilas de combustible.	365
Tabla 21 - Lista de materiales críticos para la fabricación de una pila de combustible.	374
Tabla 22 - Costes directos de fabricación de una pila de combustible PEM frente al volumen de producción anual.	375
Tabla 23 - Desglose del coste de los componentes del sistema CHP PEM.	377
Tabla 24 - Costes del balance de planta para el mismo sistema CHP PEM.	378
Tabla 25 - Factores de emisión marginales para la electricidad tomada.	379
Tabla 26 - Beneficio marginal de abatimiento para emisiones a nivel del terreno.	379
Tabla 27 - Beneficio marginal de abatimiento a nivel de emisiones superiora la altura de la pila.	379
Tabla 28 - Factores de emisión para pila de combustible tipo PEM.	380
Tabla 29 - Resultados del modelo LCC y LCIA para un sistema CHP 50 Kw_e de pila combustible tipo PEM.	382
Tabla 30 - Desglose de eficiencias TTW de FCEV.	389
Tabla 31 - Análisis WTW para diferentes tipos de vehículos.	405

Agradecimientos

Quiero expresar mi gratitud a D. Pablo Bernardo Alonso Castro, profesor de la Escuela Politécnica de Ingeniería de Minas y Energía dentro del Departamento de Ingeniería Eléctrica y Energética en el área de Máquinas y Motores Térmicos, siempre aportó la ayuda necesaria cuando fue preciso, sin su apoyo este trabajo nunca se hubiera realizado.

También quiero recordar a mis compañeros del Máster Universitario en Ingeniería de Minas, este trabajo es el colofón de dos años de lucha compartida, gracias por ayudarme.

Dotarme del tiempo necesario para realizar este Trabajo Fin de Máster no ha resultado tarea fácil, nunca hubiera sido posible llevarlo a cabo sin el apoyo y aliento de mi familia, la cual ha tenido que soportar mis ausencias y cubrir mis obligaciones. Gracias por todo, Olga y también a ti, M^a de los Ángeles.

Llegar hasta aquí ha sido difícil y extenuante por momentos, así que, quiero expresar todo el esfuerzo que me ha conllevado, tanto física como intelectualmente, el cursar el Máster Universitario en Ingeniería de Minas de la Universidad de Cantabria que ahora finaliza con este Trabajo Fin de Máster, mediante una dedicatoria final. En ella quiero por un lado acordarme de mi amigo y compañero de trabajo Victorino, de él aprendo cada día, y también de los mineros de mi familia, mi padre ya fallecido Silvino, Olegario, Luis, Manuel, Manolo, José Manuel, y de mi amigo Ricardo, también minero, ellos sí saben de la mina, siempre hablaban y hablan de ella con orgullo. Pero por otro lado, quiero que la mayor parte de esta dedicatoria sea para mi hijo Mateo, él ha sido el punto de referencia, la luz que me indicaba el camino y me daba fuerza cuando desfallecía, sólo espero que si algún día cuando sea mayor, buscando entre las cosas de su padre descubre y lee estas líneas, comprenda que si uno lucha en su vida con verdadera pasión por un objetivo, terminará sin duda por conseguirlo. Yo, después ya de muchos años, todavía sigo en ello...

La vida es una preparación para el futuro;
y la mejor preparación para el futuro
es vivir como si no hubiera ninguno.

Albert Einstein

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. Visión general sobre el hidrógeno.

La creciente preocupación en torno al cambio climático global y el progresivo deterioro medioambiental debido al uso de los combustibles fósiles como fuente primaria de energía, han dado lugar a que muchos especialistas del sector energético coloquen de cara a las próximas décadas al hidrógeno en el papel de portador universal de energía. El intento de la utilización del hidrógeno como vector energético ha dado como resultado el desarrollo de un variado número de tecnologías. De forma particular cabe resaltar las pilas de combustible alimentadas con hidrógeno como combustible, que desarrollan eficiencias elevadas con la posibilidad de una amplia gama de aplicaciones, tanto móviles como estacionarias. Si el resultado de las líneas de investigación y desarrollo actuales dan lugar a los resultados satisfactorios que se esperan, el hidrógeno y las pilas de combustibles crearán un escenario donde los objetivos clave de las políticas energéticas (seguridad en el suministro, reducción de las emisiones de CO_2) se alcancen de forma sustancial y satisfactoria, sobre todo en el sector del transporte. El camino realizado de forma exitosa en los últimos años en los programas de investigación, desarrollo y demostración ha reclamado de forma clara el interés sobre estas tecnologías de las que se cree tienen el potencial para dar lugar a un cambio en el paradigma energético, tanto en las aplicaciones en el transporte como en la generación distribuida de potencia. La catalogación del hidrógeno como nuevo vector energético dará lugar a largo plazo a un marco en que se pueda producir hidrógeno a partir del agua con la aportación de electricidad o energía térmica de origen renovable para estos procesos, de modo que sea viable su uso para cubrir todo tipo de demandas desde las necesidades convencionales de la industria, a las energéticas donde llevaría a cabo su nuevo papel de portador de energía. En el caso de que este hidrógeno se derivase hacia procesos de combustión entonces se provocarían emisiones en forma de óxidos de nitrógeno, sin embargo, si se usase en pilas de combustible las emisiones serían nulas. Si la obtención del hidrógeno es a través del gas natural o carbón entonces habría que implementar las tecnologías de captura, almacenamiento y uso del CO_2 (CCUS en inglés, CAUC en español) producido mediante esta vía. Por tanto, la implementación de este sistema económico-energético basado en el hidrógeno se podrá realizar si éste puede producirse a partir de recursos internos o propios de forma económica y medioambientalmente aceptable, además de que las tecnologías desarrolladas para su uso final como las pilas de combustible sean la opción preferente en el mercado. Muchos especialistas en el campo energético que reclaman esta economía del hidrógeno, ponen de relieve que si estas expectativas se alcanzasen se proporcionaría un alto beneficio de forma global debido a un aumento de la seguridad energética al diversificarse las fuentes de energía con una mayor calidad medioambiental al bajar drásticamente las emisiones a escala tanto local como global. Asociado a todo esto se incrementaría mucho más el uso de fuentes renovables de energía, pero para lograr todos estos objetivos es necesario superar numerosos desafíos técnicos, sociales y políticos. De todas las opciones tecnológicas, el poder tener vehículos propulsados con hidrógeno mediante pilas de combustible es la que ha centrado el mayor interés y mayores inversiones dentro de convenios de colaboración público-privada, uniendo tanto a gobiernos como a compañías privadas del sector de la automoción y del sector energético en general. Como es lógico, el objetivo de cambiar el petróleo y sus derivados en el transporte es quizás la opción que mejor garantiza la seguridad en el suministro y la reducción de emisiones [1].

Hoy día casi todo el hidrógeno se obtiene por procesos químicos (fundamentalmente reformado) a partir de combustibles fósiles (fundamentalmente gas natural). Pese a resultar una opción barata y tecnológicamente madura resulta evidente que si se

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

pretende que el hidrógeno sustituya a los combustibles fósiles y sea sostenible es preciso que la energía primaria sea o bien renovable o bien nuclear; o siendo fósil, que el combustible tenga un elevado nivel de reservas (carbón). Las acciones de prevención contra el cambio climático requieren que las economías mundiales puedan descarbonizar sus sistemas energéticos, instalando grandes cantidades de energías renovables, que a su vez sean fiables, seguras y continuas para asistir a la demanda. Sin embargo, el uso de la energía en su forma primaria para varios sectores económicos, corresponde a la quema de combustibles fósiles, la cual tiene la mayor incidencia en la generación de gases efecto invernadero. En los países ricos en energías renovables, una gran cantidad de esta energía puede ser utilizada para aplicaciones que directamente contribuyan a un desarrollo económico del país. Una de estas aplicaciones sería la generación de hidrógeno (figura 1) con el potencial de habilitar la transición hacia sistemas energéticos limpios y bajos en carbono. El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, el combustible con mayor densidad energética por unidad de masa y con un potencial de aplicación en todos los sectores que requieren energía, al igual que la electricidad. El hidrógeno es versátil, limpio y un portador de energía en varios sectores productivos, que puede ser usado como combustible para producir energía, en el transporte o como materia prima en la industria. El hidrógeno puede ser producido a través de fuentes renovables o de combustibles convencionales con la aplicación de tecnologías de captura, almacenamiento y utilización de CO_2 , con la ventaja que produce cero emisiones en el punto final de uso y, además, puede ser almacenado y transportado con seguridad, para finalmente ser quemado o transformado en electricidad en una pila de combustible.

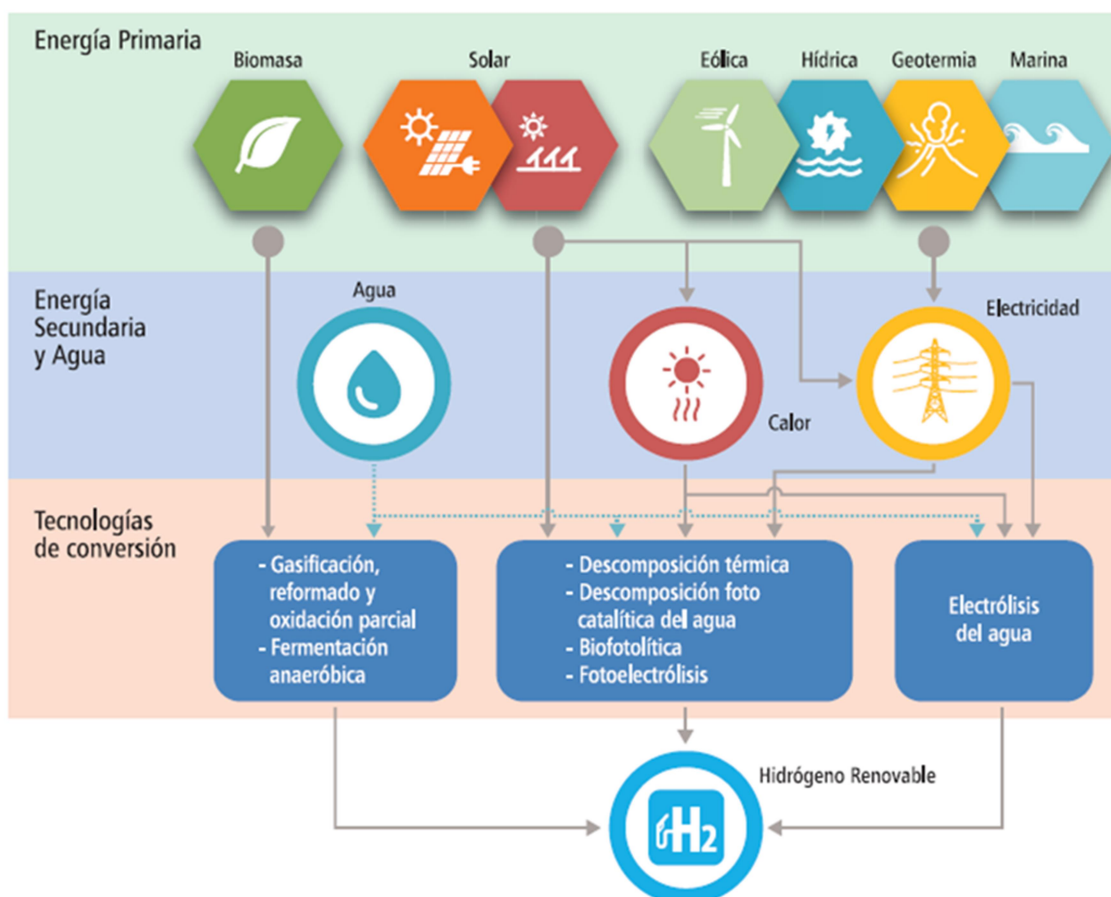


Figura 1 – Rutas de obtención de hidrógeno mediante energías renovables [2].

El hidrógeno se puede producir utilizando una amplia variedad de fuentes de energía y tecnologías. La producción actual global de hidrógeno está dominada por el uso de combustibles fósiles. El hidrógeno electrolítico, es decir, hidrógeno producido a partir del agua y la electricidad juega solo un papel menor (aunque fue una fuente de hidrógeno industrial en las décadas de 1920 a 1960, utilizando la electricidad generada a partir de la energía hidroeléctrica, antes de ser desplazada por el gas natural). Con los cada vez menores costes de la energía renovable (en particular, la energía solar fotovoltaica y la eólica), ahora está creciendo el interés en la electrólisis del agua para la producción de hidrógeno y por extensión para una mayor conversión de ese hidrógeno en combustibles a base de hidrógeno o materias primas, como hidrocarburos sintéticos y amoníaco, que son más compatibles que el hidrógeno con infraestructura existente. Hay muchos métodos de producción de hidrógeno, desde los ya bien establecidos como el reformado con vapor del metano, donde la mitad de la producción del hidrógeno proviene del gas natural o biogás y la mitad proviene del vapor utilizado en la reacción, a la electrólisis que usa electricidad de la red eléctrica para dividir las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno. Varios otros métodos de producción de hidrógeno se están volviendo comercialmente viables y aún otros están surgiendo o siendo probados a escala de laboratorio. Las opciones emergentes incluyen varias vías que utilizan el biogás u otras materias primas biológicas como residuos de madera mediante procesos de gasificación o pirolisis, junto con nuevos procesos en desarrollo electroquímicos, fotoelectroquímicos y termoquímicos. Estos incluyen el uso de células o celdas de electrólisis microbiana, así como moléculas modificadas y procesos integrados que pueden facilitar la división de las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno con menores requerimientos de energía que la electrólisis convencional. Otros conceptos incluyen la producción de hidrógeno a partir de sistemas de bioalgas, procesos de división termoquímica del agua, y procesos combinados de sistemas de alta temperatura a través de energía nuclear.

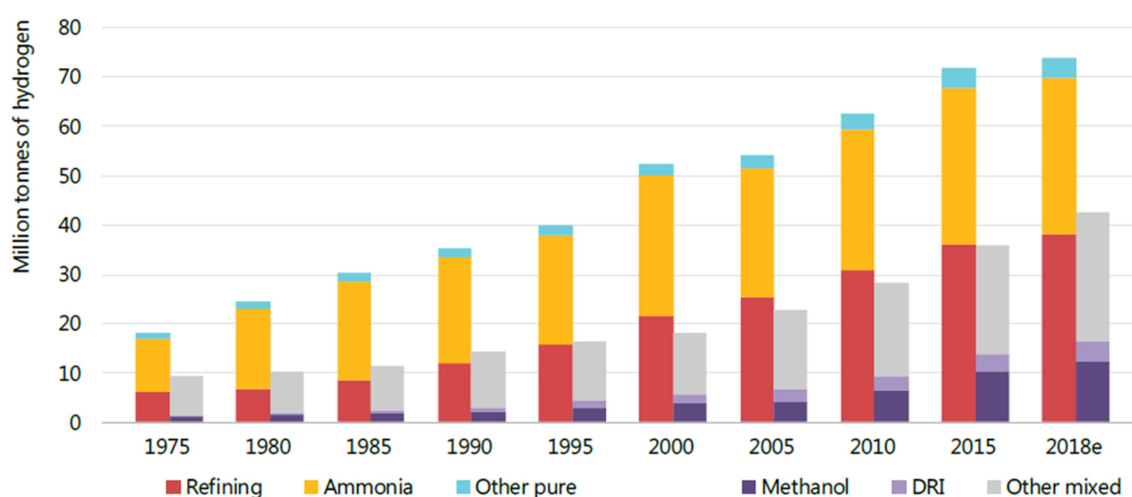


Figura 2 – Demanda anual global de hidrógeno desde 1975 [3].

El suministro de hidrógeno para uso industrial es actualmente un negocio importante a nivel mundial. La demanda de hidrógeno, que se ha triplicado desde 1975, sigue aumentando (figura 2). La demanda de hidrógeno en su forma pura es de alrededor de 70 millones de toneladas por año ($MtH_2/año$). Se proyecta que esta demanda se incrementará hasta alcanzar las 200 mil toneladas al año, debido a su pronosticado uso en el transporte para el año 2030. El hidrógeno se puede extraer de combustibles fósiles

y biomasa, o del agua, o de una mezcla de ambos. En la actualidad, se utilizan alrededor de 275 *Mtep* de energía para la producción de hidrógeno (2% de la demanda global total de energía primaria). El gas natural es actualmente la principal fuente de hidrógeno, siendo los reformadores de metano con vapor que utilizan gas natural los más utilizados en la producción de hidrógeno en las industrias del amoníaco y del metanol en refinerías. El gas natural representa alrededor de las tres cuartas partes de la producción mundial de hidrógeno dando lugar anualmente a alrededor de 52,5 millones de toneladas de hidrógeno (MtH_2), utilizando alrededor de 205 mil millones de metros cúbicos (*bcm*) de gas natural (6% del uso mundial de gas natural). El carbón viene a continuación, y representa aproximadamente el 23% de la producción mundial de hidrógeno y utiliza 107 *Mt* de carbón (2% del uso mundial de carbón). El petróleo y la electricidad representan el aporte de energía para el resto de la producción. La dependencia del gas natural y el carbón hace que la producción de hidrógeno actualmente genere emisiones significativas de CO_2 : 10 toneladas de dióxido de carbono por tonelada de hidrógeno (tCO_2/tH_2) de gas natural, 612 tCO_2/tH_2 de productos petrolíferos y 19 tCO_2/tH_2 de carbón. Esto resulta en la formación total de CO_2 de aproximadamente 830 $MtCO_2/año$. La mayor parte de este CO_2 se emite a la atmósfera, aunque en las plantas de amoníaco/urea las corrientes de CO_2 concentrado del reformado de metano con vapor (SMR) (alrededor de 130 $MtCO_2$ cada año) se capturan y utilizan en la producción de fertilizantes. En términos de energía, la demanda total anual de hidrógeno en todo el mundo es de alrededor de 330 millones de toneladas equivalentes de petróleo (*Mtep*). Se prevé que si se reemplazaran los combustibles fósiles con hidrógeno, su producción debería ser a partir de energías renovables, en caso contrario, las emisiones de CO_2 por producción de H_2 se incrementarían significativamente. La electrólisis del agua es un proceso electroquímico que divide el agua en hidrógeno y oxígeno. Menos del 0,1% de la producción de hidrógeno a nivel mundial proviene de la electrólisis del agua en la actualidad, y el hidrógeno producido por este medio se utiliza principalmente en mercados donde es necesaria una alta pureza (por ejemplo, electrónica y polisilicio). Añadido al hidrógeno producido a través de la electrólisis del agua, también se crea como subproducto de la electrólisis en la producción de cloro y sosa cáustica, dando lugar a alrededor del 2% del hidrógeno global total. Con la disminución de los costes de la electricidad renovable, en particular de la energía solar fotovoltaica y eólica, está creciendo el interés en el hidrógeno electrolítico en estos últimos años. La eficiencia de los sistemas electrolizadores hoy en día oscila entre el 60% y el 81% dependiendo del tipo de tecnología y el factor de carga. Produciendo todo el hidrógeno total (70 MtH_2) mediante la electricidad daría lugar a una demanda de electricidad de 3600 (*TWh*), más que la generación eléctrica anual total de la Unión Europea. La electrólisis requiere agua y electricidad. Se necesitan alrededor de 9 litros de agua para producir 1 *kg* de H_2 , produciendo 8 *kg* de oxígeno como subproducto, que a menor escala puede utilizarse en el sector sanitario o a mayor escala para fines industriales. Si toda la producción actual de hidrógeno de alrededor de 70 MtH_2 se obtuviese por electrólisis, daría como resultado una demanda de agua de 617 millones de metros cúbicos (m^3), que correspondería a un 1.3% del consumo de agua del sector energético mundial en la actualidad o aproximadamente el doble del consumo actual de agua para producir hidrógeno a partir del reformado del gas natural con vapor de agua (345 millones de m^3 de agua para 52 MtH_2). El acceso al agua dulce puede ser un problema en áreas con estrés hídrico. El uso de agua de mar podría convertirse en una alternativa en zonas costeras [3].

Estos mercados existentes (figura 3) para el hidrógeno se basan en sus propiedades: es ligero, almacenable, reactivo, tiene alto contenido de energía por unidad de masa, y se puede producir fácilmente a escala industrial. El creciente interés actual en el uso generalizado del hidrógeno para sistemas de energía limpia se basa en gran medida en dos atributos adicionales: 1) el hidrógeno se puede utilizar sin emisiones directas de

contaminantes atmosféricos o gases de efecto invernadero; y 2) se puede fabricar a partir de una amplia gama de fuentes de energía bajas en carbono. Sus potenciales suministros incluyen la producción desde electricidad renovable, biomasa y nuclear. La producción de hidrógeno a través de vías con bajo contenido en carbono a partir de combustibles fósiles también es posible, si se combina con tecnologías para la captura, almacenamiento y uso de CO_2 (CCUS) y con que las emisiones durante la extracción y el suministro de los combustibles fósiles se mitigen.

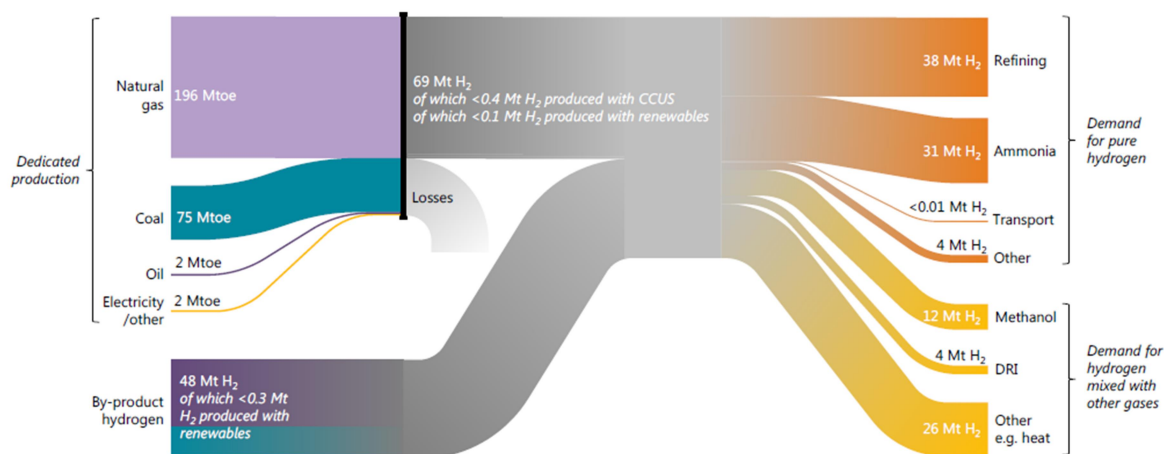


Figura 3 – Cadena de valor del hidrógeno actualmente [3].

En términos generales, el hidrógeno puede contribuir a un futuro energético sostenible y resiliente de dos formas:

1. Las aplicaciones existentes de hidrógeno pueden utilizar hidrógeno producido alternativamente con métodos de producción limpios y a partir de un conjunto más diverso de fuentes de energía.
2. El hidrógeno se puede utilizar en una amplia gama de nuevas aplicaciones como alternativa a los actuales combustibles e insumos, o como un complemento al mayor uso de la electricidad en estas aplicaciones. En estos casos, por ejemplo, en el transporte, la calefacción, la producción de acero y la electricidad el hidrógeno se puede utilizar en su forma pura o convertirse en combustibles a base de hidrógeno, incluyendo el metano sintético, combustibles líquidos sintéticos, amoníaco y metanol.

En ambas vías, el hidrógeno tiene el potencial de reforzar y conectar diferentes partes de los sistemas de energía. Al producir hidrógeno, la electricidad renovable se puede utilizar en aplicaciones que son actualmente suministradas por combustibles. La energía baja en carbono se puede suministrar a distancias muy largas, y la electricidad se puede almacenar para hacer frente a los desequilibrios semanales o mensuales de la oferta y la demanda.

Además de la necesidad de obtención, las propiedades físicas del hidrógeno hacen que su almacenamiento sea realmente complejo, pues se trata de un gas muy ligero. El hidrógeno tiene la mayor energía por unidad de masa que cualquier otro combustible (1 kg de H₂ tiene casi tres veces más energía que 1 kg de gasolina), sin embargo, a temperatura ambiente resulta en una baja densidad energética por unidad de volumen, por lo tanto, requiere del desarrollo de avanzados métodos de almacenamiento con un potencial de mayor densidad energética. Si el hidrógeno va a desempeñar un papel

significativo en los sistemas de energía limpios y flexibles, será en gran parte porque se puede utilizar para almacenar energía en grandes cantidades durante largos períodos y para moverlo a distancias muy largas. Por lo tanto, las opciones y los costes de la infraestructura de entrega son de vital importancia [3].



Figura 4 – Formas de almacenamiento del hidrógeno [2].

Actualmente, el hidrógeno generalmente se almacena y suministra en forma de gas o líquido comprimido. La mayoría se produce y consume en mismo lugar (alrededor del 85%) o se transporta en camiones o tuberías (alrededor del 15%). En el futuro, el equilibrio entre estas opciones podría cambiar y podrían surgir nuevas alternativas. La competitividad de las diferentes opciones dependerá de la distancia sobre la que se transporta el hidrógeno, la escala y uso final. El transporte de larga distancia permitiría la exportación de hidrógeno de regiones de producción de bajo coste a regiones de alto coste. Para los países que dependen de las importaciones de energía, también podría mejorar la diversidad de las fuentes de energía y aumentar la seguridad energética. Principalmente, el hidrógeno puede ser almacenado de forma física, en superficies sólidas (por adsorción) o dentro de sólidos (por absorción) y también en otros compuestos. La figura 4 muestra las formas principales de almacenamiento. Las formas existentes para almacenar hidrógeno de forma física son: (1) el uso de tanques o estructuras sólidas, (2) inyección a las redes de gas existentes, (3) almacenamiento geológico y (4) almacenamiento químico. Los tanques o estructuras sólidas que almacenan hidrógeno gaseoso o líquido son tecnologías maduras y procesos intensivos en energía. Las características técnicas dependen de si se trata de almacenamiento fijo o móvil para transportes. En general, para el uso en el transporte el hidrógeno es comprimido a 700 *bar* para obtener densidades prácticas o licuado usando temperaturas menores a -253 °C. Los tanques a presión tradicionales están hechos de acero inoxidable, soportan presiones entre 250 y 300 *bar*, lo que impide almacenar gran cantidad de energía. Por lo tanto, es necesario el uso de otros materiales compuestos que permitan llevar la presión a cerca de 700 *bar*. En el caso de tanques para líquidos, el acero de la estructura ha sido reemplazado por aluminio, disminuyendo el peso en torno a un 50%. Mayores reducciones se están investigando utilizando materiales basados en polímeros reforzados con fibras con una cubierta de cobre. En el caso de la utilización de tanques para gas natural, la regulación europea establece límites del 2% en volumen de mezcla con hidrógeno. Dado que la red de gas y la infraestructura relacionada ya existe, la inyección de hidrógeno en la red de gas es la forma más rentable de almacenar grandes

cantidades de hidrógeno. Dependiendo del origen del gas natural, el contenido de hidrógeno puede alcanzar hasta un 15% en volumen. Sin embargo, existen condiciones aún más restrictivas, por ejemplo en centrales eléctricas en las que las turbinas de gas están calibradas para un valor calorífico específico o también en vehículos de gas natural. Por lo tanto, los límites de concentración aplicables a la inyección directa de hidrógeno en la red de gas natural deben determinarse caso a caso. Es importante mencionar que la conversión de hidrógeno en metano sintético por combinación con CO_2 antes de la inyección (metanación), elimina el límite de concentración de mezcla, ya que el metano puede mezclarse en cualquier concentración con gas natural sin impacto en sus aplicaciones [2].

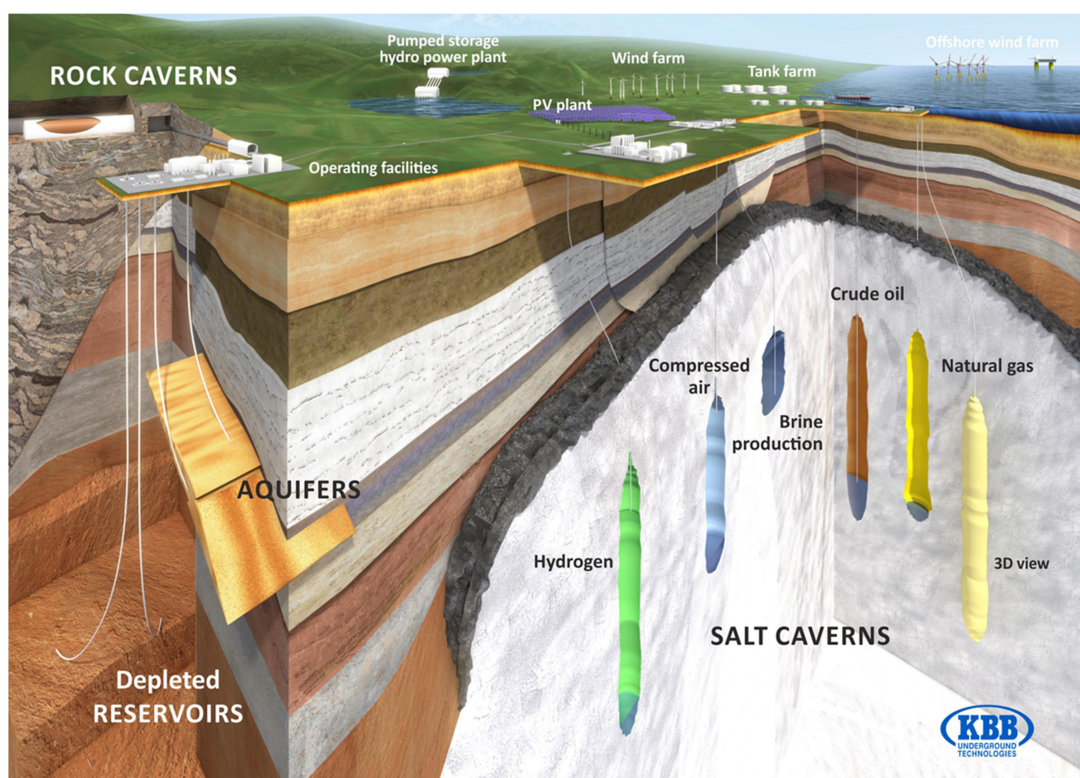


Figura 5 – Almacenamiento subterráneo en formaciones geológicas. (Fuente: Internet).

Una formación geológica subterránea (figura 5) puede ser apropiada para el almacenamiento de hidrógeno. Esta debe ser hermética, con mínima contaminación del gas por bacterias o compuestos orgánicos e inorgánicos, y que también se encuentre cerca del lugar de producción. Comparando distintas opciones de almacenamiento respecto a seguridad, factibilidad técnica, costes de inversión y operación, la opción más favorable parece corresponder a cavernas de sal, las cuales están siendo construidas actualmente en varias ubicaciones. Los yacimientos de petróleo y gas agotados suelen ser más grandes que las cavernas de sal, pero también son más permeables y contienen contaminantes que tendrían que eliminarse antes de que el hidrógeno pudiese utilizarse en pilas de combustible. Los acuíferos de agua son los menos maduros de las tres opciones de depósitos geológicos, y hay evidencia mixta de su idoneidad. Al igual que con los yacimientos de petróleo y gas, las barreras naturales atrapan la gran mayoría del hidrógeno a gran profundidad. Sin embargo, las reacciones con microorganismos, los fluidos y las rocas pueden provocar pérdidas de hidrógeno. Como no han sido previamente investigados para uso comercial con hidrógeno puro, muchos acuíferos

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

también incurrirían en costes de exploración y desarrollo. La viabilidad y el coste de almacenar hidrógeno en yacimientos y acuíferos agotados aún no se han probado. Existen sin embargo investigaciones que se enfocan, aparte de la prueba de almacenamiento de hidrógeno verificando la operación de inyección y su estanqueidad, en el potencial de este tipo de yacimientos de gas agotados para lograr la producción de metano mediante un proceso biológico denominado metanogénesis. El metano de tales procesos tiene generalmente una alta pureza, es fácil de almacenar y transportar y su combustión emite pocos contaminantes en comparación con la combustión de petróleo y carbón. Como este gas natural sintético resultante cumple con todos los requisitos del gas natural convencional, puede usarse en cualquier aplicación de gas natural y en las tecnologías de combustión directa. Uno de los objetivos de almacenar H_2 en materiales sólidos es operar de manera segura y eficiente. Los materiales se pueden dividir en cuatro grupos principales: (1) carbono y otros materiales de alta área superficial, (2) hidruros recargables, (3) hidruros químicos y en (4) hidruros químicos térmicos. En comparación con el almacenamiento de gases y líquidos, el beneficio del almacenamiento sólido de hidrógeno reside en su potencial de menor volumen, menor presión, mayor eficiencia energética y mayor pureza de hidrógeno producido. Una alternativa que disminuiría los inconvenientes de la baja densidad volumétrica del hidrógeno es almacenar y transportar las moléculas en otras sustancias como metano (CH_4) o amoníaco (NH_3). En el caso del metano sintetizado a partir de CO_2 e hidrógeno, su ventaja corresponde no solo a la utilización de la infraestructura existente, sino que puede ser utilizado directamente como combustible. En el caso del amoníaco, su gran ventaja corresponde a que puede aumentar la densidad de transporte de hidrógeno y es competitivo en costes gravimétricos, volumétricos y energéticos respecto a los combustibles fósiles. Además, existe infraestructura para su almacenamiento, transporte y distribución, con más de 100 Mt de amoníaco repartidas cada año [2].



Figura 6 – Visión de una economía basada en el hidrógeno [Fuente: Internet].

En una economía de hidrógeno (figura 6), se prevé que desde las plantas de producción y/o almacenamiento, el hidrógeno se transmita a los consumidores mediante tuberías subterráneas (hidrógeno gaseoso) y/o superpetroleros (hidrógeno líquido). En la actualidad, el transporte de hidrógeno a través de tuberías se utiliza en enlaces entre sitios de producción y utilización cercanos (hasta 10 *km*) o en redes más extensas (aproximadamente 200 *km*). Los desarrollos futuros ciertamente implicarán mayores velocidades de flujo y distancias. Sin embargo, sería posible utilizar los gasoductos de gas natural existentes con algunas modificaciones. Para las tuberías de hidrógeno, es necesario utilizar acero menos propenso a la fragilización por el hidrógeno bajo presión (particularmente para hidrógeno muy puro [$>99,5\%$ de pureza]). Los compresores alternativos utilizados para gas natural se pueden utilizar para hidrógeno sin grandes modificaciones de diseño. Sin embargo, se debe prestar especial atención al sellado (para evitar fugas de hidrógeno) y a la selección de materiales para las piezas sujetas a fatiga. El uso de compresores centrífugos para hidrógeno crea más problemas debido a la excepcional ligereza del hidrógeno. Como regla general, la transmisión de hidrógeno a través de tuberías requiere tuberías de mayor diámetro y más potencia de compresión que el gas natural para el mismo rendimiento energético. Sin embargo, debido a las pérdidas de presión más bajas en el caso del hidrógeno, las estaciones de compresión necesitarían estar espaciadas dos veces más. En términos económicos, la mayoría de los estudios encontraron que el coste de la transmisión de hidrógeno a gran escala es alrededor de 1.5 a 1.8 veces mayor que el de la transmisión de gas natural. Sin embargo, el transporte de hidrógeno a distancias superiores a 1000 *km* es más económico que la transmisión de electricidad. El hidrógeno en fase gaseosa se transporta generalmente en recipientes cilíndricos presurizados (típicamente a 200 *bar*) dispuestos en bastidores adaptados al transporte por carretera. La capacidad unitaria de estos bastidores o patines puede llegar a los 3000 m^3 . Las empresas de distribución de gas hidrógeno también instalan estas estructuras en el sitio del usuario para que sirvan como almacenamiento estacionario. La baja densidad energética del hidrógeno significa que puede ser muy caro transportarlo a distancia durante mucho tiempo. No obstante, existen varias opciones posibles para superar este obstáculo, incluyendo la compresión, licuefacción o incorporación del hidrógeno en moléculas más grandes que se puede transportar más fácilmente en forma líquida. En muchos países existe una amplia red de gasoductos de gas natural que podría utilizarse para transportar y distribuir hidrógeno. También se podría desarrollar la infraestructura, con redes de transporte e hidroductos dedicados permitiendo potencialmente el transporte de hidrógeno a gran escala en el extranjero. Cada opción posible tiene una variedad de ventajas y desventajas, y la opción más barata variará según la geografía, distancia, escala y uso final requerido del hidrógeno. Nuestro análisis indica que la transmisión de hidrógeno como gas por hidroductos es generalmente la opción más barata si es necesario transportar el hidrógeno a distancias inferiores a aproximadamente 1500 *km*. Para distancias más largas, la transmisión como amoníaco o como líquido orgánico portador de hidrógeno (LOHC-Liquid Organic Hydrogen Carrier) puede ser una opción más rentable, especialmente si es necesario mover el hidrógeno al extranjero, incluso teniendo en cuenta los costes de convertir hidrógeno en amoníaco o LOHC y viceversa. Para la distribución local, las tuberías son rentables para distribuir grandes volúmenes de hidrógeno a distancias más largas; en otros casos, es probable que los camiones sean la opción más barata. Hay varias regiones donde las importaciones de hidrógeno podrían ser más baratas que incluso la producción nacional.

El hidrógeno como portador de energía se puede convertir en formas útiles de energía de varias formas, incluida la combustión en motores de combustión interna y motores a reacción y cohetes, combustión con oxígeno puro para generar vapor, combustión catalítica para generar calor, conversión electroquímica en electricidad, conversión en

hidruros metálicos, conversión a través del proceso de fusión nuclear y en la industria química como reactante para algunos procesos. Dado que el hidrógeno también se quema, puede ser utilizado en motores, turbinas y calderas para obtener energía térmica. Si bien es posible quemarlo solo, este combustible suele mezclarse en proporciones pequeñas con otros, como el gas natural o diésel para disminuir las emisiones de aplicaciones ya existentes y en algunos casos, aumentar la eficiencia de la combustión. Es importante tener en cuenta que debido a las distintas propiedades físicas del hidrógeno como combustible respecto a los combustibles convencionales, es necesario analizar detalladamente cada aplicación para evaluar la conveniencia de su uso. Esto a causa de que su temperatura de ignición, flujo de la llama, entre otras propiedades, son significativamente diferentes. Además, aun cuando la combustión del hidrógeno es más limpia que la de los combustibles fósiles, dado que el producto es agua o vapor de agua, la combustión siempre desencadena la producción de óxidos de nitrógeno (NO_x) al reaccionar con el aire. Los NO_x son gases de efecto invernadero y tóxicos para la salud humana, por la cual, la combustión del hidrógeno reduce sus beneficios ambientales respecto al uso en celdas de combustible. En general, la tecnología para la quema del hidrógeno junto a combustibles fósiles está medianamente desarrollada y podría contribuir al desarrollo de la infraestructura de hidrógeno al crear una demanda a través de equipos existentes. Los motores de combustión interna propulsados por hidrógeno son en promedio aproximadamente un 20% más eficientes que los motores de gasolina comparables. La eficiencia térmica de un motor de combustión interna se puede mejorar aumentando la relación de compresión o la relación de calores específicos o ambas. En los motores de hidrógeno, ambas relaciones son más altas que en un motor de gasolina comparable debido a la menor temperatura de autoignición del hidrógeno y su capacidad de quemarse en mezclas pobres. Sin embargo, el uso de hidrógeno en motores de combustión interna da como resultado una pérdida de potencia debido al menor contenido de energía de la mezcla estequiométrica en el cilindro del motor. Una mezcla estequiométrica de gasolina y aire, e hidrógeno y aire en forma gas, premezclados externamente, ocupa ~ 2% y 30% del volumen del cilindro, respectivamente. En estas condiciones, la energía de la mezcla de hidrógeno es solo el 85% de la mezcla de gasolina, lo que resulta en una reducción de aproximadamente un 15% en la potencia. La potencia de salida de un motor de combustión interna de hidrógeno se puede mejorar utilizando técnicas de inyección de combustible más avanzadas o usando hidrógeno líquido. Por ejemplo, si el hidrógeno líquido se mezcla previamente con el aire, la cantidad de hidrógeno que se puede introducir en la cámara de combustión se puede incrementar en aproximadamente un tercio. Una de las principales ventajas de los motores de hidrógeno es que emiten muchos menos contaminantes que los motores de gasolina comparables. Básicamente, los únicos productos de la combustión de hidrógeno en el aire son el vapor de agua y pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno. El hidrógeno tiene un amplio rango de inflamabilidad en el aire (4% -75% vol.), por lo tanto, un alto exceso de aire se puede utilizar con mayor eficacia. La formación de óxidos de nitrógeno en la combustión de hidrógeno/aire se puede minimizar con un exceso de aire. Las emisiones de NO_x también se pueden reducir enfriando el ambiente de combustión usando técnicas como inyección de agua, recirculación de los gases de escape o usando hidrógeno líquido. Las emisiones de NO_x en los motores de hidrógeno son típicamente un orden de magnitud más pequeñas que las emisiones de los motores de gasolina comparables, principalmente porque los primeros funcionan de forma más fina que los segundos. Se han detectado pequeñas cantidades de hidrocarburos no quemados, CO_2 y CO en motores de hidrógeno debido al aceite lubricante. El hidrógeno quemado con oxígeno puro da como resultado vapor de agua puro. Esto crea temperaturas en la zona de la llama por encima de los 3000 °C; por lo tanto, se debe inyectar agua adicional para que la temperatura del vapor pueda regularse al nivel deseado. Se pueden producir tanto

vapor saturado como sobrecalentado. Un generador compacto de vapor de hidrógeno/oxígeno ha sido desarrollado comercialmente. Consta de las cámaras de encendido, combustión y evaporación. En la cámara de encendido, se enciende una mezcla combustible de hidrógeno y oxígeno con una relación oxidante/combustible baja mediante una bujía. El resto del oxígeno se agrega a la cámara de combustión para ajustar la relación oxidante/combustible exactamente a la estequiométrica. El agua también se inyecta en la cámara de combustión después de que ha pasado a través de las paredes dobles de la cámara de combustión. La cámara de evaporación sirve para homogeneizar el vapor. La temperatura del vapor se monitorea y controla. Un dispositivo de este tipo tiene una eficiencia cercana al 100%, ya que no hay más emisiones que el vapor y pocas o ninguna pérdida térmica. Los generadores de vapor de hidrógeno se pueden utilizar para generar vapor para la reserva y posterior aplicación a las turbinas de vapor en plantas de energía para la generación de electricidad durante los picos de demanda, para redes industriales de suministro de vapor y como microgenerador de vapor en tecnología médica y biotecnología. El hidrógeno y el oxígeno en presencia de un catalizador adecuado se pueden combinar a temperaturas significativamente más bajas que la combustión con llama (desde la temperatura ambiente hasta 500 °C). Este principio se puede utilizar para diseñar quemadores y calentadores catalíticos. Los quemadores catalíticos requieren una superficie considerablemente mayor que los quemadores de llama convencionales. Por tanto, el catalizador se dispersa típicamente en una estructura porosa. La velocidad de reacción y la temperatura resultante se controlan fácilmente controlando la velocidad de flujo de hidrógeno. La reacción tiene lugar en una zona de reacción de los cilindros o placas de metal sinterizado catalítico poroso en la que se mezclan hidrógeno y oxígeno por difusión desde lados opuestos. Se forma una mezcla combustible solo en la zona de reacción y se ayuda con un catalizador (platino) para quemar a bajas temperaturas. El único producto de la combustión catalítica de hidrógeno es el vapor de agua. Debido a las bajas temperaturas, no se forman óxidos de nitrógeno. La reacción no puede migrar al suministro de hidrógeno, ya que no hay llama y la concentración de hidrógeno está por encima del límite de inflamabilidad superior (75%). Las posibles aplicaciones de los quemadores catalíticos se encuentran en electrodomésticos como cocinas y calefactores. El mismo principio también se utiliza en sensores de hidrógeno. El hidrógeno se puede combinar con oxígeno sin combustión en una reacción electroquímica (electrólisis inversa) y producir electricidad de corriente continua. El dispositivo donde tiene lugar dicha reacción se llama pila de combustible. Las pilas de combustible son dispositivos que combinan hidrógeno y oxígeno produciendo electricidad, agua y calor, de forma inversa a un electrolizador. A diferencia de una batería, las celdas pueden operar continuamente mientras sean provistas de un combustible, siendo el proceso de conversión de energía significativamente más eficiente que la combustión, entre dos a tres veces. Gran cantidad de pilas de combustible, funcionan, además de hidrógeno, con otros combustibles tradicionales que tienen un alto contenido en hidrógeno, como el gas natural, alcoholes o gasolina. En este último caso, estos combustibles se utilizan a demanda, es decir, pasan por un proceso de reformado, para la obtención del hidrógeno y posteriormente por la celda de combustible para producir electricidad. Además, cuando es utilizada de esta forma, los gases de la reacción pueden ser utilizados para producir agua caliente o incluso frío con una máquina de absorción. La propiedad del hidrógeno para formar hidruros metálicos se puede utilizar no solo para el almacenamiento de hidrógeno sino también para diversas conversiones de energía. Cuando se forma un hidruro por la combinación química de hidrógeno con un metal, un elemento o una aleación, se genera calor, es decir, el proceso es exotérmico. Por el contrario, para liberar hidrógeno de un hidruro metálico, se debe suministrar calor. La velocidad de estas reacciones aumenta con el aumento de la superficie. Por lo tanto, en general, las sustancias hidrurantes se utilizan en forma de polvo para acelerar las reacciones. Los elementos o metales con carcassas o subcapas

sin relleno son sustancias hidrolizantes adecuadas. Los átomos de metal e hidrógeno forman compuestos químicos al compartir sus electrones en las subcapas vacías del átomo metálico y las capas K de los átomos de hidrógeno. Idealmente, para una temperatura dada, el proceso de carga o absorción y el proceso de descarga o desorción tienen lugar a la misma presión constante. Sin embargo, en realidad, hay un efecto de histéresis y la presión no es absolutamente constante; para una temperatura determinada, las presiones de carga son más altas que las presiones de descarga. El calor generado durante el proceso de carga y el calor necesario para la descarga son funciones de la sustancia hidrolizante, la presión del hidrógeno y la temperatura a la que se suministra o extrae el calor. Utilizando diferentes metales y formando diferentes aleaciones, se pueden obtener diferentes características de hidruración. Es decir, es posible fabricar o encontrar sustancias hidrolizantes que sean más adecuadas para una aplicación determinada, como el almacenamiento de calor residual, la generación de electricidad, el bombeo, la purificación de hidrógeno y la separación de isótopos. Las sustancias hidratantes se pueden utilizar para el almacenamiento de electricidad de dos formas. En uno de los métodos, se utiliza electricidad (corriente continua) para electrolizar el agua y el hidrógeno producido se almacena en una sustancia hidrolizante. Cuando se necesita electricidad, el hidrógeno se libera de la sustancia hidrolizante agregando calor y se usa en una celda de combustible para producir electricidad de corriente continua. El calor de una pila de combustible se puede utilizar para liberar hidrógeno del hidruro metálico. En el segundo método, un electrodo se cubre con una sustancia hidrolizante (por ejemplo, aleación de titanio y níquel). Durante la electrólisis del agua, la sustancia hidrolizante que cubre el electrodo absorbe inmediatamente el hidrógeno producido en la superficie del electrodo. Luego, cuando se necesita electricidad, el electrolizador funciona en modo inverso como una celda de combustible que produce electricidad utilizando el hidrógeno liberado del hidruro metálico. La luz y el calor que percibimos del Sol es el resultado de reacciones nucleares de fusión: núcleos de hidrógeno chocan entre sí y se fusionan dando lugar a un núcleo más pesado de helio liberando una enorme cantidad de energía. A nivel industrial, la fusión de átomos de hidrógeno y sus isótopos permitiría obtener energía en grandes cantidades. No obstante, la fusión nuclear aún se encuentra lejos de ser considerada una alternativa comercial. El proceso de metanación en base a monóxido de carbono ha sido largamente utilizado a través de procesos catalíticos para la síntesis de amoníaco, en procesos de carbón a gas/líquido o para el tratamiento del gas natural en el sector de los combustibles fósiles. En particular, uno de los mayores intereses en el uso de hidrógeno para convertirlo en metano, es que sea distribuido en las redes existentes de gas natural y así aprovechar la infraestructura disponible. Además, el hidrógeno es utilizado para la producción de amoníaco. Este puede ser posteriormente quemado en todo tipo de motores de combustión, turbinas a gas y otros quemadores con pequeñas modificaciones [4].

Dado que el hidrógeno tiene la molécula más pequeña, tiene una mayor tendencia a escapar por pequeñas aberturas que otros combustibles líquidos o gaseosos. Según las propiedades del hidrógeno, como la densidad, la viscosidad y el coeficiente de difusión en el aire, la propensión del hidrógeno a filtrarse a través de orificios o juntas de las tuberías de combustible de baja presión puede ser solo de 1.26 a 2.8 veces más rápida que una fuga de gas natural a través del mismo orificio (y no 3.8 veces más rápido de lo que se supone con frecuencia basándose únicamente en los coeficientes de difusión). Los experimentos han indicado que la mayoría de las fugas de las tuberías de gas natural residencial son laminares. Dado que el gas natural tiene más de tres veces la densidad de energía por unidad de volumen, la fuga de gas natural produciría una mayor liberación de energía que una fuga de hidrógeno. Para fugas muy grandes de tanques de almacenamiento de alta presión, la tasa de fuga está limitada por la velocidad sónica. Debido a la mayor velocidad sónica (1308 m/s), el hidrógeno escaparía inicialmente

mucho más rápido que el gas natural (la velocidad sónica del gas natural es 449 m/s). Algunos aceros de alta resistencia son propensos a la fragilización por hidrógeno. La exposición prolongada al hidrógeno, particularmente a altas temperaturas y presiones, puede hacer que el acero pierda resistencia, lo que eventualmente conduce a fallas. Sin embargo, la mayoría de los demás materiales de construcción, tanques y tuberías no son propensos a la fragilización por hidrógeno. Por lo tanto, con la elección adecuada de materiales, la fragilización por hidrógeno no debería contribuir a los riesgos de seguridad del hidrógeno. Si ocurriera una fuga por cualquier motivo, el hidrógeno se dispersará mucho más rápido que cualquier otro combustible, reduciendo así los niveles de peligro. El hidrógeno es más flotante y más difuso que la gasolina, el propano o el gas natural. Una mezcla de hidrógeno/aire puede arder en proporciones de volumen relativamente amplias, entre el 4% y el 75% de hidrógeno en el aire. Los otros combustibles tienen rangos de inflamabilidad mucho más bajos, a saber, el gas natural 5.3% -15%, el propano 2.1% -10% y la gasolina 1% -7.8%. Sin embargo, la gama tiene poco valor práctico. En muchas situaciones de fugas reales, el parámetro clave que determina si una fuga se encendería es el límite inferior de inflamabilidad, y el límite inferior de inflamabilidad del hidrógeno es cuatro veces mayor que el de la gasolina, 1,9 veces mayor que el del propano y ligeramente menor que el del gas natural. También tiene una energía de ignición muy baja (0.02 mJ), de aproximadamente un orden de magnitud menor que otros combustibles. La energía de ignición es una función de la relación aire/combustible, y para el hidrógeno, alcanza un mínimo de alrededor del 25% al 30%. En el límite inferior de inflamabilidad, la energía de ignición del hidrógeno es comparable a la del gas natural. Su velocidad de llama es siete veces más rápida que la del gas natural o la gasolina. Por lo tanto, es más probable que una llama de hidrógeno progrese a una deflagración o incluso a una detonación que otros combustibles. Sin embargo, la probabilidad de una detonación depende de manera compleja de la relación exacta de combustible/aire, la temperatura y, en particular, la geometría del espacio confinado. La detonación de hidrógeno en atmósfera abierta es muy poco probable. La relación combustible/aire de menor detonabilidad del hidrógeno es del 13% al 18%, que es dos veces mayor que la del gas natural y 12 veces mayor que la de la gasolina. Dado que el límite inferior de inflamabilidad es del 4%, una explosión solo es posible en los escenarios más inusuales; por ejemplo, el hidrógeno primero tendría que acumularse y alcanzar una concentración del 13% en un espacio cerrado sin ignición, y solo entonces tendría que activarse una fuente de ignición. Si ocurre una explosión, el hidrógeno tiene la energía explosiva más baja por unidad de energía almacenada en el combustible, y un volumen dado de hidrógeno tendría 22 veces menos energía explosiva que el mismo volumen lleno de vapor de gasolina. Una llama de hidrógeno es casi invisible, lo que puede ser peligroso, porque las personas que se encuentran cerca de una llama de hidrógeno pueden ni siquiera saber que hay un incendio. Esto se puede remediar agregando algunos químicos que proporcionarán la luminosidad necesaria. La baja emisividad de las llamas de hidrógeno significa que es mucho menos probable que los materiales y las personas cercanas se enciendan y/o se lastimen por la transferencia de calor radiante. Los vapores y el hollín de un incendio de gasolina representan un riesgo para cualquiera que inhale el humo, mientras que los incendios de hidrógeno producen solo vapor de agua (a menos que los materiales secundarios comiencen a arder). El hidrógeno líquido presenta otro conjunto de problemas de seguridad, como el riesgo de quemaduras por frío y el aumento de la duración de las fugas del combustible criogénico. Un gran derrame de hidrógeno líquido tiene algunas de las características de un derrame de gasolina; sin embargo, se disipará mucho más rápido. Otro peligro potencial es una explosión violenta de un líquido en ebullición/vapor en expansión en caso de falla de la válvula de alivio de presión. En conclusión, el hidrógeno parece presentar riesgos de seguridad del mismo orden de magnitud que la gasolina o el gas natural. La percepción de que el hidrógeno es un

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

combustible inseguro debe abordarse si se quiere que la economía del hidrógeno reemplace la economía existente basada en combustibles fósiles [4].

El hidrógeno es una sustancia ampliamente producida y utilizada, ahora se está comenzando a usar como vector energético para la generación estacionaria de potencia y en el mercado del transporte. Decenas de millones de toneladas de hidrógeno se producen cada año a nivel mundial, principalmente para usos industriales a gran escala. A medida que crece la conciencia sobre la necesidad de reducir los gases de efecto invernadero y permitir nuevos paradigmas energéticos, se está considerando que el hidrógeno va a jugar un papel crítico. El hidrógeno puede proporcionar un almacenamiento químico de la energía eléctrica y puede ser convertido eficientemente a electricidad bajo demanda para aplicaciones distribuidas, permitiendo así una tendencia global de la electrificación. Existe un amplio abanico de iniciativas que exploran el potencial para la producción y utilización de hidrógeno a gran escala en los Estados Unidos, la comercialización de tecnologías de hidrógeno en Japón, y el foco en la utilización de la tecnología “power to gas” e hidrógeno en Europa que apuntan a un renacimiento de la generación y utilización del hidrógeno basándose en su capacidad para mejorar la eficiencia y reducir las emisiones en muchos sectores. Los principales usos del hidrógeno comercial son para el refino del petróleo, donde el hidrógeno se utiliza para incrementar la calidad del petróleo crudo como parte del proceso de refinación para mejorar la relación hidrógeno-carbono del combustible, en la producción de alimentos (hidrogenación), en el tratamiento de la fabricación de metales y semiconductores, y en la producción de amoníaco para fertilizantes y otros usos industriales. Asociado con la producción de hidrógeno está su utilización eficiente a través de pilas de combustible, así como conceptos adicionales tales como “power to gas” (donde el hidrógeno se produce a partir del exceso de electricidad procedente de energías renovables y es inyectado en las tuberías de gas natural) y procesos de metanización para producir biometano. El uso potencial expansivo del hidrógeno implica muchos desafíos técnicos y de infraestructuras. Por ejemplo, la distribución de hidrógeno a mercados más amplios de uso y consumo tales como para vehículos privados y de flotas, y para usos de generación estacionaria de energía, incluyen cuestiones relacionadas con la baja densidad de energía del hidrógeno (en volumen) y otras características inusuales (es decir, molécula de tamaño pequeño, relativa facilidad de ignición en aire, comportamiento frágil de los metales, necesidad de alta pureza del gas cuando se usa en ciertas aplicaciones como en pilas de combustible poliméricas, etc.). El almacenamiento de hidrógeno y los sistemas avanzados de distribución del combustible y la seguridad son áreas activas de investigación. También son importantes los esfuerzos continuos para estudiar la economía del hidrógeno de forma completa, las implicaciones de las emisiones del ciclo de vida de los variados métodos de producción de hidrógeno y de las vías de uso a través del coste total de propiedad (TCO) y de los métodos de evaluación de impacto del ciclo de vida (LCIA). Varios análisis han demostrado que los costes de capital y TCO de los sistemas de celdas de combustible de alta y baja temperatura pueden reducirse considerablemente en función del mayor volumen de producción, y con unos significativos beneficios generales en los costes ambientales y sociales cuando se usan en diferentes aplicaciones. En los últimos 20 años, se han realizado grandes progresos en la reducción de costes de los sistemas basados en celdas de combustible, al aumentar la densidad de potencia y la extensión de la durabilidad de los sistemas. Estas mejoras han traído celdas de combustible comerciales en aplicaciones especializadas (por ejemplo, en el manejo de materiales, en el ámbito militar y en aplicaciones de generación de energía en zonas remotas), así como también una entrada inicial potencialmente en el transporte mucho más grande (incluidos automóviles, camionetas, autobuses, camiones y sistemas ferroviarios) y en mercados de generación de energía estacionarios. Sin embargo, el uso generalizado de los diferentes tipos de sistemas de celdas de combustible aún requiere

de más investigación y mayores esfuerzos de carácter ingenieril. Este trabajo intenta proporcionar información detallada sobre el estado actual de las diversas tecnologías de producción de hidrógeno y de las celdas de combustible e identifica direcciones futuras basadas en análisis críticos del estado del arte [5].

2. ALCANCE Y OBJETIVOS.

La búsqueda de alternativas energéticas para reemplazar o complementar las fuentes que se utilizan hoy en día ha sido un desafío constante para académicos e investigadores. En este contexto, el hidrógeno ha sido investigado, debido a su gran capacidad de almacenamiento de energía y de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Aunque no se puede encontrar en la naturaleza en su estado puro, está presente en otros elementos como el agua, los combustibles fósiles y en todos los seres vivos. La viabilidad y selección de un proceso de producción de hidrógeno se basa en varios factores, entre los que se encuentran: la escala de producción, la disponibilidad de materias primas, y uso o almacenamiento inmediato. Entre los objetivos comerciales de la producción de hidrógeno para el propósito de la generación de energía, la pila de combustible se destaca como el método más prometedor. Tal configuración permite una generación de energía descentralizada, además de solo liberar como residuo vapor de agua, aumentando así el suministro de energía con bajo impacto ambiental. El estudio de algunos procesos de producción y el uso del hidrógeno se va a analizar en este trabajo, con el fin de determinar qué proceso y forma de utilización son los más tecnológicamente, económicamente, y ecológicamente factibles.

El presente trabajo tiene como objetivo estudiar los procesos de producción de hidrógeno y su uso como combustible analizando los aspectos técnicos, económicos y ecológicos involucrados. Los objetivos específicos son:

- Investigar los aspectos técnicos de la producción y uso del hidrógeno: calcular la eficiencia energética de algunos de los procesos, discutiendo las consideraciones involucradas y llevando a cabo un estudio comparativo entre las eficiencias determinadas.
- Evaluación de los aspectos económicos de la producción y uso del hidrógeno: determinación de los costes de producción y utilización de hidrógeno de cada proceso planteado, con el objetivo de la comparación de viabilidad entre los procesos considerados.
- Investigar los aspectos ecológicos de la producción y uso del hidrógeno: determinar la eficiencia ecológica de cada proceso de producción y utilización del hidrógeno considerando qué forma es la más ambientalmente correcta.

3. ESTADO DEL ARTE.

El hidrógeno es un elemento abundante que se encuentra en muchas formas en la Tierra. En su forma molecular, no se encuentra fácilmente sino que necesita ser extraído o reformado a partir de combustibles de hidrocarburos, tanto fósiles y biológicos, o extraídos del agua mediante un proceso de separación del agua llamado electrólisis. El hidrógeno es un producto industrial ampliamente producido y utilizado para la producción de fertilizantes, refinación de petróleo, producción de alimentos y metalurgia, utilizado a un nivel de decenas de millones de toneladas por año en todo el mundo. El hidrógeno ahora también se intenta introducir como portador de energía para los mercados de transporte y energía estacionarios que utilizan las diversas tecnologías de pilas de combustible. Hay muchos medios de producción de hidrógeno, a partir de los ya establecidos en el pasado como el reformado de metano con vapor, donde la mitad del hidrógeno producido proviene de gas natural o biogás y la mitad proviene del vapor utilizado en la reacción, hasta la electrólisis alimentada por energía eléctrica que utiliza la electricidad para dividir las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno. Muchos otros métodos de producción de hidrógeno se están volviendo comercialmente viables, incluyendo procesos de gasificación o pirólisis de varios tipos de materias primas (por ejemplo, biogás, biosólidos, residuos de producción de combustibles fósiles, etc.), producción biológica mediante procesos de fermentación y de subproductos industriales como la producción cloro-álcali. Más lejos de la comercialización, pero en estudio activo, hay más procesos electroquímicos, fotoelectroquímicos y termoquímicos desarrollados recientemente, con un gran potencial para producir hidrógeno renovable para satisfacer el crecimiento de la demanda de uso del hidrógeno a mayor escala en el futuro.

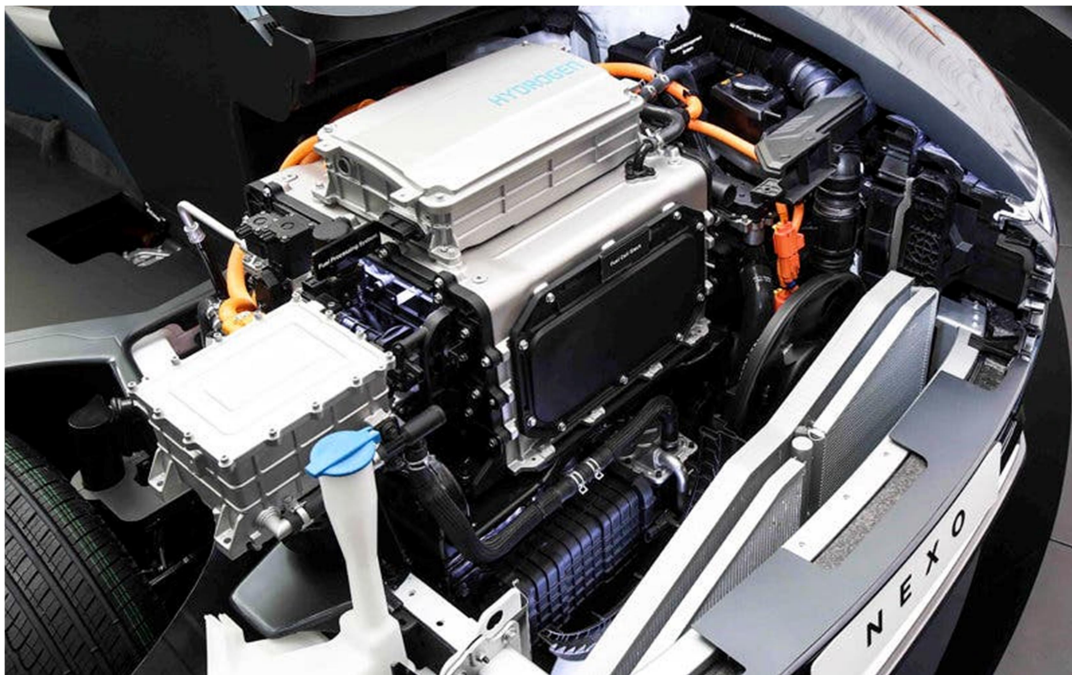


Figura 7 – Pila de combustible aplicada a un automóvil [Fuente: Internet].

Las pilas de combustible son dispositivos que convierten electroquímicamente la energía química libre de reactivos gaseosos o líquidos en energía eléctrica. Debido a este proceso electroquímico en lugar de térmico, las pilas de combustible no están limitadas por la eficiencia de Carnot, lo que permite mayores eficiencias. Además, la naturaleza de

estado sólido de estos dispositivos y componentes permite el diseño de arquitecturas de alta velocidad, que son críticas para aplicaciones de alta densidad de energía como en el transporte. Además, como son sistemas de flujo abierto, a diferencia de las baterías, escalan bien para operaciones mucho mayores en tamaño. Por estas razones se están explorando y comercializando pilas de combustible para la conversión de energía a gran escala y la generación de electricidad, aplicaciones de automoción (figura 7) y camiones, equipos de manipulación de materiales y unidades de energía auxiliares, por nombrar algunos. Las pilas de combustible son clasificadas nominalmente en base a su electrolito, que está altamente correlacionado con la temperatura de funcionamiento. En el extremo superior de la escala de temperatura se encuentran las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) que pueden funcionar con varios combustibles gaseosos y líquidos y operan alrededor de los 700 °C y superiores, con materiales cerámicos y con el anión de oxígeno como especie conductora. A temperaturas decrecientes, las celdas de carbonato fundido (aniones carbonato), y luego las celdas conductoras de protones, incluidas las celdas de ácido fosfórico (y membrana de alta temperatura relacionada), y finalmente las celdas de combustible que requieren operación a 100 °C o menos debido a la hidratación de la membrana. Debido a este requisito de temperatura, estas celdas generalmente funcionan con hidrógeno, aunque pueden funcionar con portadores de hidrógeno más densos, como el metanol. En general, las pilas de combustible ofrecen posibilidades fascinantes y desempeñarán un papel clave en el panorama futuro verde de la energía, aunque el rendimiento y la durabilidad siguen siendo obstáculos tanto desde el punto de vista de la ingeniería como de los materiales [5].

3.1. El Hidrógeno.

El hidrógeno, el primer elemento en la tabla periódica con un número atómico de 1, se encuentra realmente en una clase en sí misma. El átomo de hidrógeno está compuesto por un solo electrón que orbita un núcleo y puede ser visualizado comparando la Luna como el electrón y la Tierra como núcleo. El orbital de electrones, que es de unas cien mil veces tan grande como el tamaño del núcleo, se forma por la interacción de Coulomb entre el electrón cargado negativamente y el núcleo cargado positivamente. No pertenece a ninguna familia de elementos. Aunque el hidrógeno es un elemento no metálico, se coloca en el lado izquierdo de la tabla periódica junto con el primer grupo de metales alcalinos, pero obviamente, el hidrógeno no pertenece a la familia de los metales alcalinos. El hidrógeno es el elemento más abundante en el universo; se encuentra como gas interestelar y como constituyente principal de la secuencia principal de las estrellas. El helio es el otro elemento similar al hidrógeno por su simplicidad y abundancia, y se coloca en la misma fila en el lado derecho de la tabla periódica. A diferencia del helio que es un gas noble, y por lo tanto es químicamente inerte, el hidrógeno reacciona con todo tipo de elementos y produce una amplia variedad de compuestos útiles. Por ejemplo, la unión del hidrógeno con el carbono forma la columna vertebral de una amplia colección de moléculas orgánicas, conocidas como hidrocarburos. De forma similar, al unirse con el oxígeno, el hidrógeno produce agua que es el compuesto más importante en la Tierra.

Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante, constituye solo alrededor del 0,14% en peso de la corteza terrestre. Se encuentra, sin embargo, en grandes cantidades como parte del agua en océanos, bolsas de hielo, ríos, lagos y en la atmósfera. Como parte de innumerables compuestos de carbono, el hidrógeno está presente en todos los tejidos animales y vegetales y en el petróleo. Aunque a menudo se dice que existen compuestos más conocidos de carbono que de cualquier otro elemento, el hecho es que, debido a que el hidrógeno está contenido en casi todos los compuestos de carbono y también forma una multitud de compuestos con todos los demás elementos (excepto con algunos de los gases nobles), es posible que los compuestos de hidrógeno sean los más

numerosos. El hidrógeno elemental encuentra su principal aplicación industrial en la fabricación de amoníaco; un compuesto de hidrógeno y nitrógeno, y en la hidrogenación de monóxido de carbono y de compuestos orgánicos para hacer una gran variedad de productos químicos y de combustibles. El hidrógeno también se está considerando como una fuente potencial para la generación de potencia y para aplicaciones en el transporte y, tal vez en el futuro, como fuente de abundante energía limpia [7].

3.1.1. Propiedades físicas y químicas.

De forma natural, el hidrógeno existe en forma molecular. Es un gas incoloro, inodoro e insípido. Cambia de gas a líquido a una temperatura de $-252.77\text{ }^{\circ}\text{C}$ y de líquido a sólido a una temperatura de $-259.2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Es ligeramente soluble en agua y alcohol. Tiene la densidad más baja (0.08999 g/l) de todos los elementos, y la capacidad de dispersarse rápidamente y ascender rápidamente a la atmósfera superior. El hidrógeno es un gas extremadamente inflamable. Se quema en aire y en oxígeno para producir agua. Cuando se mezcla con aire y cloro, puede explotar espontáneamente por chispa, calor o luz solar. El hidrógeno molecular se disocia en hidrógeno atómico con una energía de disociación de alrededor de 435 kJ/mol . Un resumen de algunas de las propiedades del hidrógeno se dan en la figura 8.

<div><div><div>NÚMERO ATÓMICO (Z) -</div><div>1</div></div><div><div>1,00797</div><div>1</div></div><div><div>-252,7</div><div>-259,2</div><div>0,071</div></div><div><div>H</div><div>1s¹</div><div>HIDRÓGENO</div></div></div> <div><div>- PESO ATÓMICO</div><div>- VALENCIA</div><div>- SÍMBOLO</div><div>- ESTRUCTURA ATÓMICA</div><div>- NOMBRE</div></div>		<div><div>INFORMACIÓN GENERAL</div><div><div>NOMBRE</div><div>HIDRÓGENO</div></div><div><div>SÍMBOLO</div><div>H</div></div><div><div>NÚMERO ATÓMICO (Z)</div><div>1</div></div><div><div>CLASIFICACIÓN DE ELEMENTO</div><div>NO METAL</div></div><div><div>GRUPO</div><div>1</div></div><div><div>PERÍODO</div><div>1</div></div><div><div>BLOQUE</div><div>S (SHARP)</div></div><div><div>CONFIGURACIÓN ELECTRÓNICA</div><div>1s¹</div></div></div>
<div><div>PROPIEDADES ATÓMICAS</div><div><div>MASA ATÓMICA</div><div>1,00797 Da</div><div>1,007825 Da (H⁺)</div></div><div><div>VOLUMEN ATÓMICO</div><div>14,4 cm³/MOL</div></div><div><div>RADIO ATÓMICO</div><div>0,79 Å</div></div><div><div>RADIO MEDIO</div><div>25 PM</div></div><div><div>RADIO COVALENTE</div><div>0,32 Å</div></div><div><div>RADIO DE VAN DER WAALS</div><div>120 PM</div></div><div><div>RADIO IÓNICO</div><div>2,08 o 154 PM</div></div><div><div>NÚMERO DE OXIDACIÓN (ÓXIDO)</div><div>1 (ANFÓTERO)</div></div><div><div>POTENCIAL 1º DE IONIZACIÓN (eV)</div><div>13,65</div></div><div><div>ELECTRONEGATIVIDAD</div><div>2,1 (PAULING)</div></div><div><div>POTENCIAL DE IONIZACIÓN</div><div>1,312 kJ/MOL</div></div><div><div>AFINIDAD ELECTRÓNICA</div><div>73 kJ/MOL</div></div></div>		<div><div>PROPIEDADES FÍSICAS</div><div><div>ESTADO</div><div>GASEOSO</div></div><div><div>ESTRUCTURA CRISTALINA</div><div>HEXAGONAL</div></div><div><div>COLOR</div><div>INCOLORO</div></div><div><div>VOLUMEN ATÓMICO</div><div>14,24 cm³/MOL</div></div><div><div>DENSIDAD</div><div>0,08988 kg/M³</div></div><div><div>CONDUCTIVIDAD TÉRMICA</div><div>0,1815 W/(M·K)</div></div><div><div>CALOR ESPECÍFICO</div><div>14304 J/kg·K</div></div><div><div>PUNTO DE FUSIÓN</div><div>14,025 K</div></div><div><div>ENTALPÍA DE FUSIÓN</div><div>0,05868 kJ/MOL</div></div><div><div>PUNTO DE EBULLICIÓN</div><div>20,268 K</div></div><div><div>ENTALPÍA DE VAPORACIÓN</div><div>0,44936 kJ/MOL</div></div><div><div>PRESIÓN DE VAPOR</div><div>209 Pa A 23 K</div></div><div><div>VELOCIDAD DEL SONIDO</div><div>1270 m/s</div></div></div>
VALORES EN EL SI (SISTEMA INTERNACIONAL) Y EN CONDICIONES NORMALES (0° C Y 1 ATM), SALVO QUE SE INDIQUE LO CONTRARIO.		

VALORES EN EL SI (SISTEMA INTERNACIONAL) Y EN CONDICIONES NORMALES (0°C Y 1 ATM), SALVO QUE SE INDIQUE LO CONTRARIO.

Figura 8 – Propiedades del hidrógeno [Fuente: Internet].

El hidrógeno atómico es muy reactivo. Se puede unir a otros átomos para formar un enlace covalente o un enlace iónico. Al hacer un enlace covalente, el hidrógeno es inusual, porque la mayoría de los átomos confirman la regla del octeto, terminando con ocho electrones de valencia, el comportamiento del enlace del hidrógeno sigue la regla del dueto, lo que resulta en solo dos electrones para el enlace. Los ejemplos de enlaces covalentes con hidrógeno incluyen el agua (H₂O), el sulfuro de hidrógeno (H₂S) y amoníaco (NH₃), así como los muchos compuestos orgánicos formados en un esqueleto de hidrogeno-carbono. Para hacer un enlace iónico, gana un electrón extra para convertirse en el ion negativo H⁻ o ion hidruro. Entonces es capaz de combinarse con un ion positivo metálico (catión). Los hidruros iónicos son fuentes convenientes de gas

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

hidrógeno: por ejemplo, el hidruro de calcio, CaH_2 , se vende comercialmente y proporciona un producto muy bueno como medio de generación de hidrógeno. El hidrógeno gaseoso producido por la reacción del hidruro de calcio con agua puede usarse para inflar las balsas salvavidas. Las superficies de metales que hacen que no se combinen con hidrógeno para formar hidruros estables (por ejemplo, el platino) catalizan la recombinación de átomos de hidrógeno para formar moléculas de hidrógeno y de ese modo se calientan hasta la incandescencia por la energía que libera esta reacción.

El hidrógeno molecular existe en dos tipos; orto y para-hidrógeno. Difieren en las interacciones magnéticas de los protones debido a los movimientos giratorios de los protones. En el orto-hidrógeno, los espines de ambos protones están alineados en la misma dirección: es decir, son paralelos. En el para-hidrógeno, por otro lado, los giros están alineados en direcciones de sentido opuesto y, por lo tanto, son antiparalelos. La relación de alineaciones de giro determina las propiedades magnéticas de los átomos. Normalmente, las transformaciones de un tipo en el otro (es decir, las conversiones entre las moléculas orto y para) no ocurren y el ortohidrógeno y el para-hidrógeno puede considerarse como dos modificaciones distintas del hidrógeno. Sin embargo, las dos formas pueden interconvertirse bajo ciertas condiciones. El equilibrio entre las dos formas se puede establecer de varias maneras. Una de éstas es por la introducción de catalizadores (como el carbón activado o diversas sustancias paramagnéticas); otro método es aplicar una descarga eléctrica al gas o calentarlo a alta temperatura. La concentración de para-hidrógeno en una mezcla que ha alcanzado el equilibrio entre las dos formas depende de la temperatura. A 0 K (273 °C), el hidrógeno se presenta principalmente como para-hidrógeno, que es más estable. A la temperatura de licuefacción del aire (alrededor de 80 K o 193 °C), la proporción de orto:para-hidrógeno es 1:1 y la proporción aumenta a 3:1 alrededor de la temperatura ambiente. Se puede producir el para-hidrógeno esencialmente puro al llevar la mezcla a contacto con carbón vegetal a la temperatura del hidrógeno líquido; esto convierte todo el orto-hidrógeno en para-hidrógeno. El orto-hidrógeno, por otro lado, no se puede preparar directamente de la mezcla porque la concentración del para-hidrógeno nunca es inferior al 25%.

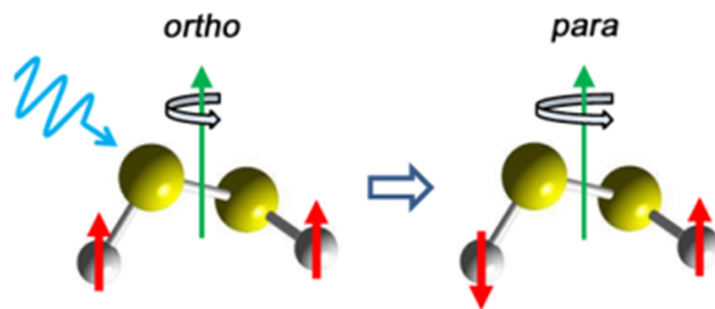


Figura 9 – Configuraciones del hidrógeno molecular [Fuente: Internet].

Las dos formas de hidrógeno tienen propiedades físicas ligeramente diferentes. El punto de fusión del para-hidrógeno es 0.10 °C más bajo que el de una mezcla 3:1 de orto-hidrógeno y para-hidrógeno. A -252.77 °C , la presión ejercida por el vapor sobre el líquido del para-hidrógeno es 1.035 atm comparado con 1.000 atm para la presión de vapor de la mezcla 3:1 de orto-para. Como resultado de las diferentes presiones de vapor del para-hidrógeno y orto-hidrógeno, estas formas de hidrógeno se pueden separar por cromatografía de gases de baja temperatura, un proceso analítico que separa diferentes especies atómicas y moleculares en función de sus diferentes volatilidades. La relación

de equilibrio del ortohidrógeno al parahidrógeno depende de la temperatura. A temperaturas muy bajas, el estado equilibrio se compone casi al 100% de la forma para. La conversión de orto a para es exotérmica y produce suficiente calor para evaporar parte del hidrógeno en la fase líquida, lo que conduce a la pérdida de material licuado. Para la licuefacción de hidrógeno, la conversión de la forma orto a para se acelera utilizando un catalizador para evitar la evaporación del hidrógeno líquido producido.

El hidrógeno tiene tres isótopos naturales conocidos con la masa atómica estándar de 1.00794 . Incluyen protio ^1H , deuterio ^2H (también representado por D) y tritio ^3H (T). En condiciones estándar de temperatura y presión, estos isótopos forman naturalmente gases moleculares diatómicos estables, por ejemplo, H_2 o HT . Se ha logrado sintetizar en laboratorios otros radioisótopos que van desde el ^4H al ^7H , y tienen una vida media menor de un zeptosegundo (10^{-21} segundos); de estos, el ^5H es el más estable y el más inestable es el ^7H . El protio es el más común con una abundancia del 99,9885% de los átomos de hidrógeno natural. Este isótopo, también conocido como hidrógeno ordinario, contiene un solo protón y ningún neutrón en el núcleo y su masa atómica es 1.007825032 u. El isótopo básicamente no es radiactivo. El agua está compuesta principalmente de moléculas de protio con oxígeno. También lo son los organismos de hidrógeno con carbono, por ejemplo, el metano. Este trabajo se refiere a la producción de este isótopo y el gas hidrógeno ordinario. La adición de un neutrón al núcleo del protio produce lo que se conoce como deuterio. Por lo tanto, este último duplica aproximadamente la masa atómica del primero. El deuterio tiene una abundancia natural del 0,0115% y no es radiactivo. El compuesto químico del deuterio y oxígeno, D_2O , se conoce como agua pesada. El agua natural de la Tierra, como los océanos, contiene una pequeña concentración de deuterio. Como resultado, se puede obtener agua pesada o deuterio del agua para usos prácticos. El agua pesada se utiliza como moderador de neutrones y refrigerante en algunos reactores de fisión nuclear. El deuterio también es útil como combustible parcial para reactores de fusión nuclear [9].

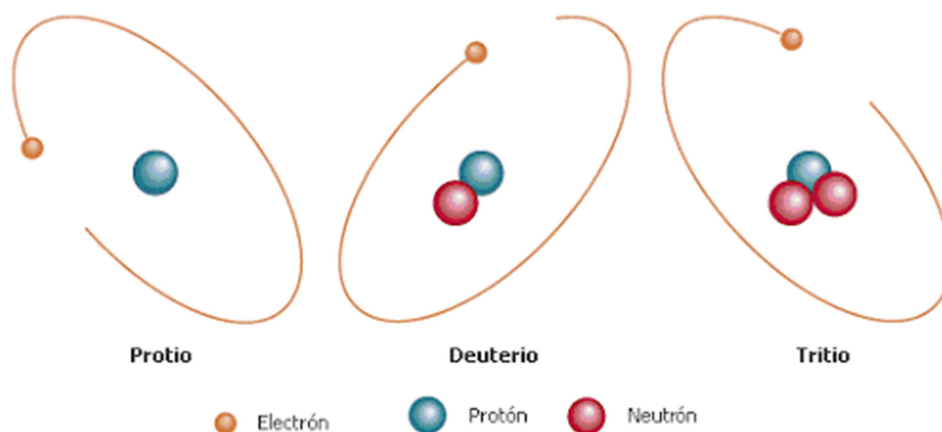


Figura 10 – Isótopos del hidrógeno [Fuente: Internet].

El tritio puebla el núcleo con dos neutrones y un protón, y tiene una masa alrededor de tres veces más que un átomo de protio. Cuando se combina con oxígeno, forma agua tritiada, T_2O y más a menudo D_2O . A diferencia de los otros isótopos del hidrógeno, el tritio es radiactivo con una vida media de 12,31 años y se desintegra a ^3He a través de la desintegración β con liberación de energía electrónica (18,61 keV) y emisión de un antineutrino. El tritio se produce naturalmente como resultado de la radiación de gases atmosféricos, principalmente a través de la espalación de neutrones rápidos ($> 4 \text{ MeV}$) de

nitrógeno atmosférico ($14N + 1n \rightarrow 12C + 3H$). Debido a la vida media relativamente corta, solo trazas de tritio que ocurren de esta manera existen en cualquier momento y con una cantidad aproximadamente de 4 por cada 10^{15} átomos de hidrógeno natural en la atmósfera. La población de tritio es mucho menos concentrada en agua natural. Sin embargo, el tritio se puede producir de varias formas incluida la activación de neutrones del litio-6 y la captura de neutrones por el deuterio en los reactores. El tritio se considera una parte indispensable del combustible para la energía de fusión nuclear. Aunque se busca que el deuterio y el tritio proporcionen un combustible atómico práctico para la fusión, no se requieren explícitamente para el hidrógeno utilizado como combustible químico y materia prima de fabricación ordinaria.

3.1.2. Contenido en energía.

El hidrógeno tiene la mayor liberación de energía de combustión de cualquier material común convirtiéndolo así en un combustible ideal. Esta propiedad y su bajo peso lo convierten en el combustible seleccionado para las etapas superiores de cohetes multietapa. La combustión de hidrógeno es limpia (produce solo agua) y es muy eficiente. El hidrógeno posee el mayor contenido de energía por unidad de peso (120.7 kJ/g) en comparación con cualquiera de los combustibles conocidos (figura 11). Si nos centramos en el contenido energético del hidrógeno, deberíamos saber que cuando reacciona con el oxígeno, se forma agua y se libera energía. Esta cantidad de energía es lo que llamamos densidad de energía cuando se normaliza con la cantidad de hidrógeno que reacciona, y podemos expresarla en función de la masa o la densidad. Al comparar estas densidades de energía del hidrógeno con otros combustibles típicos, la densidad de energía en masa del hidrógeno es la más alta, pero su densidad de energía volumétrica es la más baja. Dependiendo del estado del agua liberada en la reacción, podemos distinguir dos valores diferentes de densidad de energía: poder calorífico inferior (LHV) para agua vapor (o valor calorífico neto) y poder calorífico superior (HHV) para agua líquida (o valor calorífico neto). Por lo general, el HHV es más alto que el LHV en aproximadamente un 10%. Sin embargo, existen problemas asociados con el almacenamiento y el transporte del hidrógeno que deben abordarse.

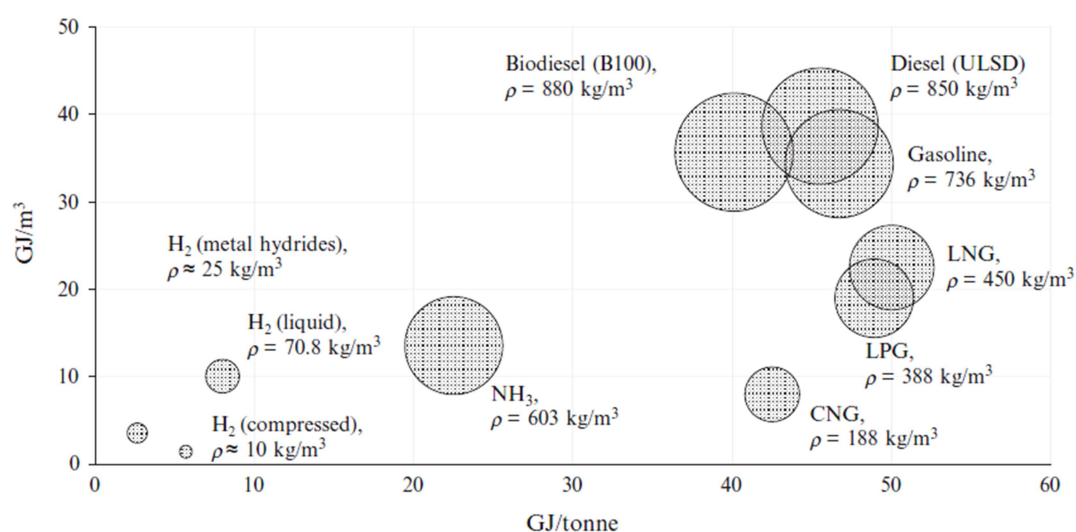


Figura 11 - Densidad de energía volumétrica (GJ/m^3) y gravimétrica (GJ/T) y densidad de almacenamiento (Kg/m^3) de varios combustibles de transporte [6].

Una vez que se produce el hidrógeno, debe almacenarse para superar las discrepancias diarias y estacionales entre la disponibilidad y la demanda de la fuente de energía. Durante años, la energía se ha almacenado en baterías como la batería de plomo-ácido, la batería híbrida de níquel-metal, la batería de iones de litio o la batería alcalina, pero en los últimos años nos hemos dado cuenta de que la energía específica del hidrógeno es mayor que la energía específica de todas las baterías mencionadas, como se muestra en la figura siguiente. Esta es la razón principal por la cual el interés en el almacenamiento de hidrógeno ha aumentado mucho. Sin embargo, en un futuro cercano ambas tecnologías (y algunos híbridos) competirán por el dominio en las carreteras, teniendo cada una de ellas diferentes fortalezas y debilidades. Aunque el verdadero problema no es la dificultad para atraparlo (porque su producción es relativamente fácil y diversa) sino que se concentra principalmente en dos cosas: la primera es su pequeña densidad volumétrica: debido a esto, ocupa grandes volúmenes para almacenar una poca cantidad de gas y, también, su migración debe ser estudiada y controlada. Para hacer este hecho más visible: el hidrógeno gaseoso es 8 veces menos denso que el metano, mientras que en el líquido es 6 veces menos denso que el líquido y 55 veces menos denso que la gasolina. El segundo problema principal está relacionado con lo que se mencionó anteriormente: en general, las personas están realmente preocupadas por la seguridad de este gas. Históricamente, el miedo se basa en su capacidad de ignición, vinculado con las características incoloras e inodoros, que lo hacen más peligroso debido a la imposibilidad de reconocerlo. En realidad, debido a su pequeña densidad, la velocidad a la que sube cuando se libera puede alcanzar los 72 km/h, por lo tanto, es realmente difícil alcanzar las condiciones exactas para encender.

El almacenamiento de gas comprimido de hidrógeno típicamente a presiones de 10 – 35 MPa es la forma de almacenamiento más común utilizada hoy en día; se están realizando pruebas para aumentar la presión y, por lo tanto, la capacidad de almacenamiento para vehículos de pasajeros, manteniendo un peso razonable del sistema. La compresión puede tener lugar en las estaciones de servicio que reciben hidrógeno de una tubería. Sin embargo, el transporte, la compresión y la transferencia son operaciones costosas y requieren una infraestructura completamente nueva y de vanguardia. La seguridad de los tanques de hidrógeno comprimido también es un área de permanente investigación y desarrollo. El almacenamiento de hidrógeno líquido que requiere de una refrigeración a una temperatura de 20 K, es otro método muy costoso energéticamente desarrollado por primera vez para viajes espaciales. El almacenamiento de hidrógeno como hidruros es otra área de investigación; sin embargo, el almacenamiento mediante hidruros tiene muchos inconvenientes. Las densidades de almacenamiento típicas siguen siendo solo un 10% o menos en comparación con los combustibles convencionales y una fracción baja de hidrógeno en masa (menos del 10%) arrojando dudas sobre la aplicación de esta técnica para aplicaciones móviles. Se libera calor cuando el hidrógeno entra en el retículo y ese calor se deberá de suministrar para expulsar el hidrógeno de la red, lo que puede generar ineficacia en la desorción del hidrógeno. El coste de los metales en el hidruro es un factor limitante adicional para este tipo de almacenamiento. Otros métodos de almacenamiento de hidrógeno incluyen el almacenamiento de gas crio-adsorbido en materiales de carbono y el almacenamiento como hidrocarburo. En particular el almacenamiento del hidrógeno como ácido fórmico está recibiendo un interés considerable, porque la descomposición de estos últimos (de vuelta al hidrógeno) es relativamente eficiente.

Se espera que en el futuro se hable de la llamada "economía del hidrógeno", que tiene algunas poderosas razones de ser, como: eficiencia energética (debido a la capacidad de conversión directa de hidrógeno a electricidad), independencia energética y mejoras ambientales. Es concebible que el hidrógeno se emplee no solo en el sector industrial, sino también en el uso de productos químicos, como un transportador de energía versátil

en el transporte y en el sector de servicios de energía, incluida la generación y la calefacción. La Unión Europea ha establecido su objetivo para las energías renovables en el consumo bruto final de energía en un 20% en 2020, lo que establece la producción de electricidad en aproximadamente el 30-40%. Sin embargo, hay desventajas en todas estas aplicaciones. La sugerencia de vehículos alimentados con hidrógeno como una alternativa viable a la dependencia de los combustibles fósiles tiene las principales limitaciones en su peso y volumen. En las aplicaciones estacionarias como el suministro de energía, el coste del hidrógeno y la vida útil del ciclo de presión son los principales problemas. Además, para todas las aplicaciones anteriores, se requiere la acumulación de una infraestructura de entrega adecuada. Los problemas de transporte, almacenamiento y seguridad pueden superarse si consideramos el uso de etanol como portador de energía con conversión del etanol (obtenido a partir de biocombustibles) al hidrógeno inmediatamente antes de usarlo como combustible. La conversión de etanol a hidrógeno es aparentemente el paso ideal en el giro eficiente de la economía basada en combustibles fósiles a una economía de hidrógeno porque no hay necesidad de una nueva y extensa infraestructura para el abastecimiento del nuevo combustible. La infraestructura para la producción y distribución de etanol ya está establecida en muchos países ya que el etanol ya se usa como potenciador del octanaje o mezcla oxigenada de la gasolina. Tanto el reformado con vapor como la oxidación parcial del etanol aparecen como los procesos capaces de convertir el etanol en hidrógeno; sin embargo, estos procesos todavía están en fase de investigación y desarrollo [7].

3.2. Producción del hidrógeno.

3.2.1. Introducción.

El hidrógeno es el elemento más común en la Tierra pero permanece combinado con otros elementos y siempre se encuentra como parte del agua, biomasa e hidrocarburos. Actualmente, el gas hidrógeno se produce a partir de una variedad de fuentes primarias, como gas natural, nafta, petróleo pesado, agua y carbón. Actualmente, las plantas industriales producen globalmente alrededor de 70 millones de toneladas métricas de hidrógeno cada año, con una demanda creciente de alrededor del 5% por cada año, casi todas para uso cautivo en las industrias química y en refinerías. Casi el 50% de la producción mundial de hidrógeno proviene del reformado con vapor (SR) del gas natural, un 30% adicional del reformado de hidrocarburos más pesados de los gases de escape de las refinerías-químicas industriales, un 18% de la gasificación del carbón, un 3,9% de la electrólisis del agua y una fracción muy baja de alrededor del 0,1% de otras fuentes. Casi la mitad de este hidrógeno se destina a hacer del amoníaco un componente importante de los fertilizantes, mientras que las refinerías utilizan la segunda mayor cantidad de hidrógeno para procesos como la eliminación de azufre de la gasolina y la conversión de hidrocarburos pesados en gasolina o combustible diesel. Muchas otras industrias, por ejemplo metanol, alimentos, metalurgia, vidrio, farmacéuticas consumen el resto. Aparte de sus usos tradicionales, el hidrógeno se considera un portador de energía ideal en los sistemas de energía del futuro que necesitan ser económica y medioambientalmente sostenible. La posibilidad de usar el hidrógeno como portador de energía alternativo ha intensificado la exploración de procesos de producción de hidrógeno a partir de una amplia gama de fuentes primarias como biomasa, carbón, solar y nuclear. El uso de gas natural, cuyo componente principal es el metano, no proporciona una solución para hacer frente a la enorme cantidad de emisiones de dióxido de carbono (aproximadamente $7 \text{ kg CO}_2/\text{kg H}_2$) durante los procesos de reformado. No solo el uso de combustibles fósiles contribuye a la acumulación de gases de efecto invernadero, el agotamiento de los recursos fósiles también amenaza el desarrollo sostenible. Es obvio que la producción de hidrógeno puede ser respetuosa con el medio ambiente solo si el

precursor utilizado para extraer el hidrógeno es renovable. Por tanto, la biomasa, producto de la fotosíntesis, es una alternativa atractiva a las materias primas fósiles, ya que puede considerarse como un precursor renovable de H_2 . La producción de hidrógeno neutro en CO_2 se puede lograr mediante la conversión de biomasa a través de la gasificación, pirólisis de bioaceites, reformado con vapor de alcanos superiores derivados de biomasa y alcoholes y reformado en fase acuosa (APR) de hidrocarburos oxigenados. Estos procesos de conversión de biomasa no solo convierten materias primas de bajo valor en un producto valioso, sino que también el dióxido de carbono liberado en paralelo es lentamente reciclado mediante la plantación de nuevos cultivos para proporcionar la biomasa necesaria, aunque las constantes de tiempo del ciclo del carbono sean diferentes. Una estrategia de generación de hidrógeno de la biomasa puede ser la etapa de transición entre la tecnología actual de combustibles fósiles y el objetivo final de la producción eficiente de hidrógeno a partir de la división del agua mediante energía solar. La producción de hidrógeno solar también atrae gran atención como tecnología clave en el futuro debido a su potencial para utilizar la abundancia de esta energía y el agua. La energía solar se puede utilizar para producir hidrógeno en forma de calor (vía termoquímica), luz (fotoelectroquímica o fotocatalítica) o electricidad (electrólisis). Aunque la producción y el almacenamiento/distribución de hidrógeno están disponibles comercialmente en las industrias química y de refino, el coste y la eficiencia de las infraestructuras para el almacenamiento y distribución de H_2 para uso energético es actualmente inaceptable en comparación con las instalaciones de destilado de petróleo existentes. Una condición previa clave para la realización de una economía del hidrógeno es el desarrollo de una infraestructura de hidrógeno, que, por definición, incluye el sistema necesario para producir hidrógeno, almacenarlo y entregarlo a sus usuarios. Esto abarca los sistemas de producción de hidrógeno para convertir fuentes de energía primaria u otros portadores de energía para el hidrógeno; almacenamiento del hidrógeno necesario para igualar las demandas variables de tiempo (y espacio, ubicación) para la salida de la producción de hidrógeno y finalmente sistemas de distribución. Por tanto, el amplio uso del hidrógeno requiere resolver su problema de almacenamiento. Esto va desde el almacenamiento de hidrógeno a gran escala hasta su uso a pequeña escala cerca del punto de utilización, por ejemplo, almacenamiento a bordo de hidrógeno en vehículos. Para el almacenamiento a gran escala, existen soluciones y opciones que se aplican actualmente en la industria que usa el hidrógeno como un producto químico que podría usarse en los futuros sistemas energéticos. Sin embargo, es el almacenamiento de hidrógeno a pequeña escala lo que plantea varios grandes desafíos y sigue siendo una alta prioridad. Debido a los problemas cruciales, aun enfrentando las infraestructuras para el almacenamiento y distribución de hidrógeno, todavía serían necesarias considerables investigaciones a corto y medio plazo y sería esencial tener en cuenta los diferentes requisitos para las aplicaciones estacionarias y de transporte.

El hidrógeno puro no se encuentra libre en la naturaleza, sino que está contenido principalmente en el agua y gas natural, y en menor concentración en la biomasa, combustibles fósiles y otros compuestos que contienen hidrógeno. Su producción a partir de estas materias primas naturales requiere de procesos intensivos en energía. Así, dos aspectos cruciales son pertinentes para la selección de una metodología de producción, a saber, la materia prima y la fuente de energía. Ambos aspectos determinan en última instancia la huella de carbono de la producción de hidrógeno. Los procesos de producción se pueden agrupar en electroquímicos, termoquímicos, fotoquímicos y sus combinaciones. En los procesos electroquímicos, la entrada de energía se da como electricidad, que a su vez se genera a partir de diversas fuentes de energía, como las renovables (por ejemplo, eólica, solar, geotérmica, hidráulica, biomasa) y no renovables (por ejemplo, combustibles fósiles, nuclear). En los procesos termoquímicos, la entrada de energía se da como calor de alta temperatura, que a su vez se genera a partir de

diversas fuentes de energía, como las renovables (por ejemplo, termosolar de concentración, combustión de biomasa) y no renovables (por ejemplo, combustión de combustibles fósiles, calor nuclear). En los procesos fotoquímicos, la entrada de energía se produce mediante la absorción directa de fotones de luz. Las combinaciones de estos procesos que consumen mucha energía incluyen métodos fotoelectroquímicos (por ejemplo, fotosíntesis artificial catalítica), fotobiológicos (por ejemplo, fotosíntesis mediante sistemas metabólicos microbianos), termoelectroquímicos (por ejemplo, electrólisis de alta temperatura) y métodos híbridos que involucran múltiples etapas de los procesos antes mencionados (por ejemplo, ciclos de escisión termoquímica y electroquímica) [6].

El hidrógeno parece ser un prometedor portador de energía o vector energético (y un combustible libre de carbono) para satisfacer la demanda de energía a nivel mundial en el futuro debido a que los recursos energéticos convencionales se están agotando y existe la necesidad de un portador de energía que pueda ayudar eficazmente a integrar la energía de fuentes renovables no convencionales. La necesidad de potencia media mundial es actualmente de aproximadamente de $2,5 \text{ kW}$. Si se mantiene esta necesidad de potencia per cápita, con la predicción de 9.600 millones de población mundial para 2050, la demanda de potencia alcanzará los 24 TW ; sin embargo, teniendo en cuenta la tendencia mundial a aumentar la calidad de vida, la demanda de potencia per cápita puede aumentar a $6,5 \text{ kW}$, lo que representa el promedio de Europa y América del Norte previsto para 2050. Si esto sucede, la demanda mundial de potencia será de 50 TW para 2050. Es evidente que los recursos petrolíferos escasearán y solo el carbón seguirá siendo suficientemente abundante con 1013 GJ de reservas para 2050. La energía nuclear no podría ser una parte importante del mix energético, porque incluso en el escenario más extremo en el que se instalase una planta de energía nuclear de 1 GW por año durante 30 años, la energía nuclear podría cubrir un máximo del 30% de la demanda de energía de 2050. Sin embargo, en un escenario más realista, se podría adivinar tal vez que solo el 30% de la demanda de energía se cubriría conjuntamente con carbón y los recursos nucleares. Así podemos concluir que el resto de la demanda debería de ser procedente de energías renovables. Entre las renovables, el recurso solar es el más importante. Si el 30% del desierto del Sahara se ocupase con colectores de energía solar para ejecutar un sistema para producir hidrógeno como portador de energía y utilizar pilas de combustible para la producción continua de energía con una eficiencia global estimada del 10%, la potencia generada sería de 50 TW . Otro potencial escenario de aportación de las energías renovables pudiera configurarse de la siguiente manera: 1.5 TW de generación de potencia a través de centrales hidroeléctricas; 3 TW a través de plantas de generación geotérmicas vía ciclo Rankine; energía de la biomasa de todas los suelos fértiles que podrían destinarse a cultivos energéticos, 10 TW ; y 2 TW generados con parques eólicos. Considerando la futura expansión de la energía oceánica a través de plataformas OTEC (conversión de energía térmica oceánica), corrientes oceánicas, generadores de olas y mareas oceánicas, se espera una demanda aún mayor de tecnologías de conversión para producir hidrógeno a partir de fuentes renovables, y posteriormente de potencia y combustibles sintéticos a partir del hidrógeno. Por lo tanto, el hidrógeno como vector energético y portador químico intermedio en los pasos de conversión de energía y síntesis de los combustibles tendrá un papel drásticamente mayor. Las energías renovables tienen un carácter fluctuante e intermitente. Uno necesita realmente buscar recursos renovables cuando y donde ocurren en su entorno circundante. Una vez instalada, dicha energía renovable debe convertirse en una forma almacenable de energía, y el hidrógeno es el candidato más prometedor para esta tarea. El desarrollo de tecnologías sostenibles de hidrógeno y de las pilas de combustible no es una opción, sino más bien algo que debería suceder. El carácter sostenible del hidrógeno y las pilas de combustible se vuelve muy importante hoy en día para la investigación y desarrollo y en un futuro próximo como solución energética a escala planetaria. Mientras

que la generación de electricidad continúe basada en la tecnología del carbón y el transporte en el petróleo, se prevén unas mayores cantidades de contaminantes atmosféricos en las próximas décadas. Existe una situación alarmante con respecto al impacto ambiental y el calentamiento global debido al aumento consumo de combustibles fósiles en todo el mundo con mayores emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) asociadas, entre las cuales el CO_2 es el más relevante. Los registros de emisión de dióxido de carbono y las predicciones causadas por la combustión de los tres principales combustibles fósiles, combustibles petroquímicos líquidos, gas natural y carbón tienden a aumentar según lo previsto, siendo el carbón el responsable de la mayor parte de este tipo de contaminación atmosférica. Las actividades antropogénicas de la revolución industrial, especialmente las relacionadas con la combustión de combustibles fósiles en la industria, el comercio, en entornos residenciales y en el sector del transporte, han afectado peligrosamente el medio ambiente mundial. El sector del transporte es uno de los consumidores más importantes de combustibles líquidos en todo el mundo y un contribuyente importante a la contaminación del aire a través de GEI, CO , SO_x , NO_x , VOC (compuestos orgánicos volátiles) y PM (material particulado). El efecto de esos contaminantes es muy diverso y tiene efectos e impactos negativos sobre el medio ambiente, como el calentamiento global y las lluvias ácidas. Uno de los factores más inmediatos a considerar al comparar los combustibles alternativos es su potencial de reducción de los niveles de GEI y otras emisiones peligrosas para el medio ambiente y la salud. La relación carbono-hidrógeno de varios combustibles para el transporte se muestra en la figura 12.

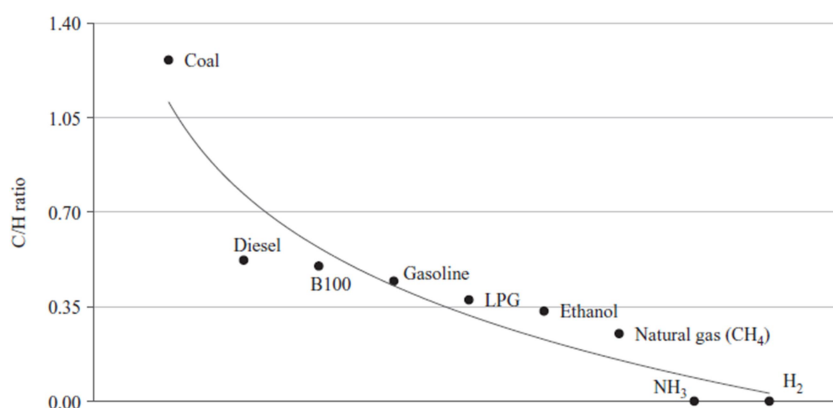


Figura 12- Relación hidrógeno-carbono de combustibles comunes en el transporte [6].

Aunque el biodiesel (B100) tiene un contenido de carbono similar al diesel de petróleo, este contenido se considera en gran medida neutro en la combustión dependiendo de la materia prima. Comparado con otros combustibles usados en aplicaciones de combustión, el amoníaco tiene la densidad de energía de hidrógeno más alta, incluso más alta que el hidrógeno presurizado y licuado, basado en los métodos de almacenamiento actuales, y no contiene carbono, tiene un potencial en relación con el calentamiento global de cero y produce sólo nitrógeno y agua cuando se quema. La gráfica de la figura 12 sugiere un pronóstico hacia la descarbonización del suministro energético mundial, a partir de un mundo basado en el carbono (masa molecular 12) a uno basado en el hidrógeno (masa molecular 2). Esto refleja una tendencia en la dirección de la hidrogenación del suministro de energía mundial, que es una evolución hacia el uso global del hidrógeno como vector energético. En una economía de hidrógeno, las fuentes de energía sostenibles como la hidroeléctrica, eólica, solar,

biomasa, geotérmica, térmica oceánica, y nucleares se utilizan para extraer hidrógeno del agua u otros materiales. El hidrógeno se utiliza como portador de energía (que por combustión con el aire forma agua) y como sustancia química necesaria en muchos procesos industriales cruciales (fabricación de plásticos, alimentos, fertilizantes, combustibles sintéticos, procedimientos metalúrgicos, etc.).

El transporte se puede transformar a un sector contaminante casi nulo con el hidrógeno y los combustibles sintéticos a base de hidrógeno, que son neutros en carbono. El efecto beneficioso del hidrógeno como portador de energía limpia se puede observar a partir de una evaluación comparativa del ciclo de vida de vehículos convencionales con los de pila de combustible de hidrógeno. El vehículo eléctrico se caracteriza por la contaminación durante la etapa de su utilización debido al reciclaje de baterías; sin embargo, si los GEI de la producción de hidrógeno pudieran reducirse, el vehículo de pila de combustible tiene la mayor probabilidad de tener la huella de carbono más baja. Esto definitivamente se podría lograr cuando el hidrógeno se produce exclusivamente a partir de fuentes renovables. Los sistemas de hidrógeno y pilas de combustible son componentes clave para la generación de energía sostenible, un sector del transporte sostenible y una economía sostenible. La compatibilidad del hidrógeno con los sistemas de energía renovable será estrictamente necesaria en el futuro para facilitar una mejor seguridad energética y el crecimiento económico. El hidrógeno satisfará una triple demanda, a saber, de potencia, calor y una gran variedad de productos químicos y materiales, todos producidos con alta eficiencia. Las pilas de combustible son muy eficientes, con un mejor ahorro de energía primaria. La variedad de tecnologías de pila de combustible e hidrógeno proporciona una amplia variedad de opciones para su uso en diversas aplicaciones con un impacto ambiental reducido y una mayor eficiencia. El hidrógeno favorece también la descentralización de la generación de energía, proporcionando así una mayor seguridad energética. Incluso cuando los combustibles fósiles se utilizan para producir hidrógeno, es casi seguro que los sistemas de pilas de combustible y el hidrógeno son más eficaces que los sistemas convencionales, lo que conduce a una reducción del consumo de recursos. Por lo tanto, los sistemas de pilas de combustible e hidrógeno son una parte importante de la solución global para la generación de energía sostenible a nivel mundial. El hidrógeno es solo una fuente de energía secundaria (un vector energético) y debe producirse a partir de una fuente de energía primaria. Por razones físicas, siempre habrá pérdidas a través de los procesos de conversión y, por tanto, en cualquier caso, los costes del hidrógeno deben ser más altos que los costes de la energía utilizada para producir hidrógeno. Así de simple, la razón física hace que la decisión sobre las prioridades y escalas de tiempo para la introducción del hidrógeno sea extremadamente compleja. Esa es la misma metodología simple que conduce a un mayor efecto de mitigación de CO_2 cuando se utiliza el portador de energía de entrada para la producción de hidrógeno directamente. Algunos desafíos científicos y técnicos para la economía del hidrógeno pueden presentarse de la siguiente manera:

- Reducir el coste de producción de hidrógeno a un nivel comparable al coste energético de la gasolina.
- Desarrollo de una ruta libre de CO_2 para la producción masiva de hidrógeno sostenible a un coste competitivo.
- Desarrollo de una infraestructura nacional segura y eficiente para la entrega y distribución de hidrógeno.
- Desarrollo de sistemas viables de almacenamiento de hidrógeno para aplicaciones estacionarias y vehiculares.
- Reducción drástica de costes y mejora significativa en la durabilidad de los sistemas de pilas de combustible.

Las ventajas del hidrógeno frente a los combustibles fósiles se pueden enumerar de la siguiente manera:

- El hidrógeno líquido es el mejor combustible para el transporte en comparación con los combustibles líquidos como la gasolina, el combustible para los aviones y los alcoholes; e el hidrógeno gaseoso es el mejor combustible de transporte gaseoso.
- Mientras el hidrógeno se puede convertir en formas de energía útil (térmica, mecánica y eléctrica) disponibles para el usuario final a través de cinco procesos diferentes, los combustibles fósiles solo se pueden convertir a través de un proceso, es decir, combustión por llama; por tanto, el hidrógeno es el combustible más versátil.
- El hidrógeno tiene la mayor eficiencia de utilización cuando se trata de conversión a formas de energía útil (térmica, mecánica y eléctrica) para el usuario final. En general, el hidrógeno es un 39% más eficiente que los combustibles fósiles. En otras palabras, el hidrógeno ahorrará recursos energéticos primarios. También podría catalogarse como el combustible con más ahorro energético.
- Cuando se tienen en cuenta los peligros de incendio y la toxicidad, el hidrógeno se convierte en el combustible más seguro.

En el proyecto de una economía de hidrógeno donde se implementase el hidrógeno y las pilas de combustible para satisfacer una parte significativa de las demandas de energía y para la nivelación de la carga a nivel regional en la red eléctrica podrían existir dos vías para este sistema. Primero, el hidrógeno se produciría a partir de fuentes de energía mediante métodos sostenibles. Si se utilizan combustibles fósiles para la producción de hidrógeno, entonces deberían emprenderse medidas ecológicas, como la captura, almacenamiento y uso de CO_2 . Luego, el hidrógeno se almacenaría en una instalación a gran escala y se utilizaría bajo demanda según las necesidades de la red mediante pilas de combustible. La segunda variedad implica el uso del exceso de energía cuando la demanda es baja para almacenar energía en forma de hidrógeno. Nuevamente, cuando la demanda es alta, el hidrógeno se puede reconvertir para alimentar la red a través de pilas de combustible. Para una red eléctrica, el precio promedio por hora de la electricidad cambia al ritmo de la reserva de la capacidad de generación; el precio es mayor cuando la reserva es menor. Además, este precio tiende a aumentar durante los picos de demanda. Por lo tanto, para reducirlo, se debe aumentar la reserva de capacidad. Esto se puede hacer fácilmente cuando se dispone de un almacenamiento de energía eléctrica, por ejemplo, cuando se implementa un sistema de pila de combustible e hidrógeno. La nivelación de carga a través de sistemas de pilas de combustible e hidrógeno puede reducir el precio medio de la electricidad, especialmente cuando la producción de hidrógeno se realiza a gran escala. Este precio está directamente influenciado por el coste de almacenamiento del hidrógeno. Si la producción de hidrógeno aumentase de 10 toneladas/día a 100 toneladas/día, es esperable que el precio medio de la electricidad disminuya en un 10%. El sector residencial también puede beneficiarse de los sistemas de hidrógeno y pilas de combustible. En una residencia, se puede generar energía localmente utilizando una pila de combustible alimentada con hidrógeno. Además, el hidrógeno puede alimentarse en un horno y quemarse para generar calor para agua y calefacción de espacios bajo demanda. El uso de sistemas de este tipo tiene muchas ventajas, una de las cuales es la importante reducción de las emisiones de GEI. Otra ventaja es la capacidad de generar energía local con pilas de combustible, lo que reducirá las cargas máximas regionales de la red eléctrica. Una tercera ventaja es que la energía descentralizada obtenida a partir de energías renovables se puede aplicar fácilmente si se implementa el hidrógeno y los sistemas de pilas de combustible. Una vez que se implementa un sistema de pilas de combustible e

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

hidrógeno para el transporte, estos efectos del calentamiento global pueden desaparecer o ser mitigados. En una economía de hidrógeno, el sector del transporte se puede representar como se muestra esquemáticamente en la figura 13. El hidrógeno se produce a partir de dos colectores: generadores de hidrógeno concentrados a gran escala y muchos generadores de hidrógeno distribuidos a pequeña escala. Los generadores de energía a gran escala están acoplados con instalaciones de producción de hidrógeno a gran escala. Los generadores de hidrógeno distribuidos consisten en unidades de electrólisis conectadas a la red. El hidrógeno que así produce se carga en vehículos donde se convierte en energía motriz y calefacción mediante pilas de combustible [6].

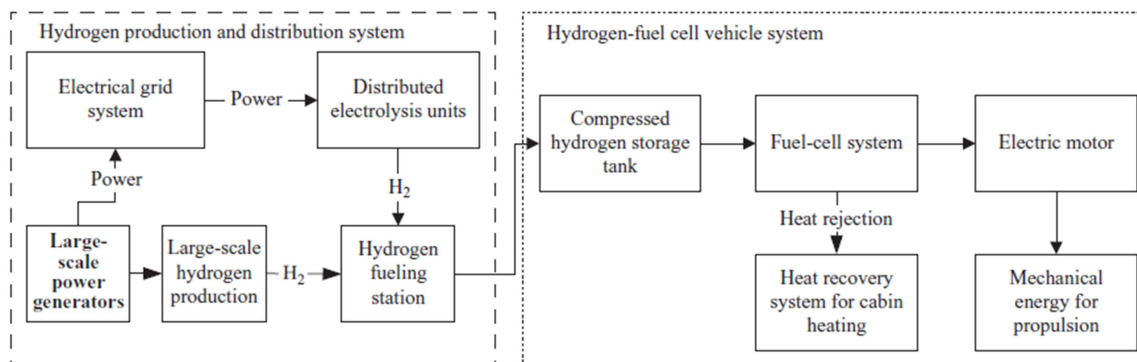


Figura 13 – Sistema de hidrógeno-pila de combustible para el sector del transporte [6].

Este apartado examina la producción de hidrógeno a partir de una gama de materias primas diferentes y a través de varios procesos de producción. Estos procesos incluyen electrólisis, gasificación, pirólisis, fermentación, algas fotosintéticas, así como a través de procesos emergentes como foto y termoelectroquímicos, celdas de combustible de alta temperatura y sistemas cíclicos asistidos por energía nuclear. El hidrógeno es una molécula ampliamente utilizada en la industria y un portador de energía que puede convertirse fácilmente en electricidad a través de pilas de combustible, que ahora se utilizan en nuevos mercados como combustible para vehículos y producción de potencia estacionaria. Se espera que el hidrógeno se utilice más ampliamente según avanza la economía energética global, basada en los mercados emergentes y en el rápido progreso tecnológico de los métodos de producción y distribución. Un atributo muy convincente del hidrógeno es que se puede producir de muchas formas diferentes y utilizando una variedad de materias primas; sin embargo, tiene que ser producido a través de una variedad de procesos en lugar de simplemente descubierto y entregado al mercado tal cual, por ejemplo, el gas natural. El hidrógeno generalmente se encuentra en pequeñas cantidades mezcladas con gas natural en los depósitos corticales. Aunque el hidrógeno no se considera un recurso natural, sino más bien un vector energético, hay algunos pozos de petróleo que producen un gas rico en hidrógeno que contiene 60% de hidrógeno y 40% de nitrógeno más trazas de hidrocarburos. Las fuentes lógicas de hidrógeno son los hidrocarburos (combustibles fósiles) (C_xH_y) y el agua (H_2O). Actualmente, el hidrógeno se produce principalmente a partir de combustibles fósiles (gas natural, petróleo y carbón). Sin embargo, a excepción del programa espacial, el hidrógeno no se utiliza directamente como combustible o como portador de energía. Se está utilizando en refinerías para mejorar el petróleo crudo (hidrotratamiento e hidrocrackeo), en la industria química para sintetizar diversos compuestos químicos (como amoníaco y metanol) y en procesos metalúrgicos (como gas de reducción o

protección). La producción de hidrógeno como portador de energía requeriría un aumento en las tasas de producción en varios órdenes de magnitud.

Para ayudar a acelerar la introducción de vehículos que funcionan con celdas de combustible, los fabricantes de automóviles, en colaboración con compañías de procesamiento de combustible y petróleo, están trabajando intensamente en el desarrollo de procesadores de combustible a bordo. Estos dispositivos permitirían el uso de combustibles convencionales como gasolina y diesel, así como metanol. Esto permitiría a las compañías automotrices planear superar la inexistencia de una infraestructura de reabastecimiento de hidrógeno y las dificultades del almacenamiento de hidrógeno a bordo. Sin embargo, el desarrollo de estos procesadores de combustible compactos plantea varios desafíos de ingeniería, como un arranque rápido, alta eficiencia y muy alta pureza del gas producido (<100 ppm de CO).

La fuente más lógica para la producción de hidrógeno a gran escala es el agua. Los métodos de producción de hidrógeno a partir del agua incluyen electrólisis, descomposición térmica directa o termólisis, procesos termoquímicos y fotólisis. Para identificar las vías para la producción sostenible de hidrógeno, es necesario hacer un inventario de los recursos naturales de hidrógeno, las fuentes de energía disponibles que se pueden utilizar para extraer hidrógeno de los recursos naturales y los métodos de producción de hidrógeno.



Figura 14 – Recursos que contienen hidrógeno de forma natural.

Los recursos naturales que contienen hidrógeno son agua, hidrocarburos fósiles, biomasa, sulfuro de hidrógeno y residuos antropogénicos, como se indica en la figura 14; aguas residuales municipales que contienen urea, desechos agrícolas como estiércol, residuos de cultivos, etc. (que son fuentes de biogás), otros residuos que generan gas de vertedero, plástico reciclado y materiales celulósicos, etc., son todos residuos antropogénicos de los que se puede extraer hidrógeno. El Mar Negro contiene un importante recurso natural de sulfuro de hidrógeno, que se produce a una concentración casi constante de $9,5$ mg/L. Además, hay una fuente antropogénica de hidrógeno, como residuos plásticos, estiércol, gas de vertedero, biogás, desechos que contienen urea, y lodos de depuradora y otros materiales de desecho. No se puede descuidar al petróleo

actividad antropogénica. Cada vía corresponde a un recurso natural (incluidos los residuos antropogénicos) del que se puede extraer hidrógeno. Para cualquiera de las vías, el uso de una combinación específica de energía sostenible y método de producción hidrógeno es posible.



Figura 16 – Métodos de producción de hidrógeno.



Figura 17 – Rutas de producción sostenible de hidrógeno para aplicaciones.

La fuente de hidrógeno más común es el agua, a partir de la cual se puede producir hidrógeno mediante una gran variedad de métodos según la reacción global: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$. La figura 18 muestra la entalpía de reacción ΔH para la reacción de separación del agua en función de la temperatura del proceso, donde se observa que la entalpía total de la reacción aumenta con la temperatura del proceso; sin embargo, cuando se analiza la energía libre de Gibbs (ΔG) de la reacción:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

donde ΔS es el cambio de la entropía de la reacción, y T es la temperatura del proceso, uno observa una disminución cuasilineal de ΔG . La energía de Gibbs es esa forma de energía organizada que se debe dar a la reacción en forma de trabajo, o trabajo eléctrico, o trabajo correspondiente a radiación electromagnética o nuclear, o exergía transportada por un proceso de transferencia de calor, etc. El término entrópico, $T\Delta S$, se transmite a la reacción en forma de calor a temperatura T . Hay algunos casos clave para discutir:

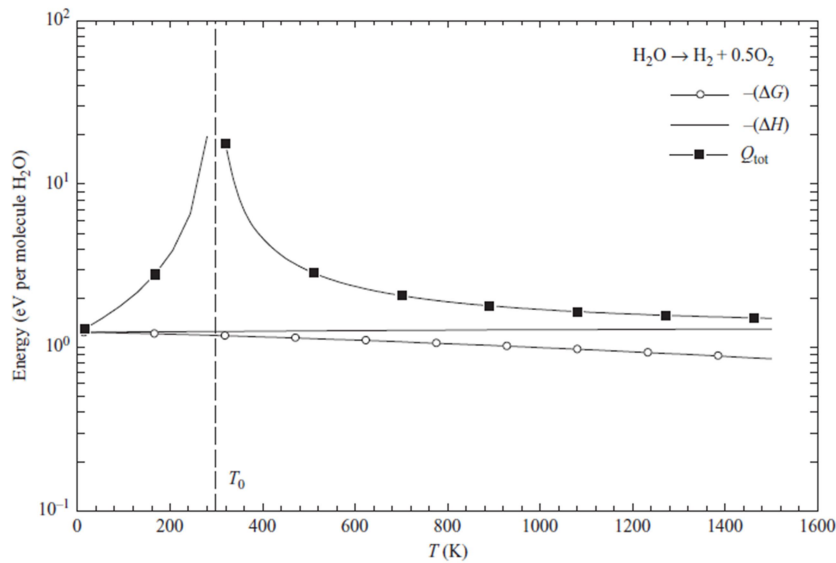


Figura 18 - Energía requerida para dividir una molécula de agua (entalpía de reacción ΔH , energía libre de Gibbs ΔG , calor total requerido Q_{tot}) [6].

- Si la división del agua es impulsada únicamente por electricidad (por ejemplo, electrólisis de agua a baja temperatura), el componente entrópico de la entalpía total debe obtenerse mediante calentamiento por efecto Joule (la corriente eléctrica se disipa en forma de calor).
- Si la división del agua es impulsada por la radiación, el término entrópico se asocia con todos los efectos disipativos debido a las irreversibilidades, que se convierten en calor y se transfieren al proceso; se puede determinar el término entrópico basándose en la diferencia entre el contenido de energía y exergía de la radiación.
- Si la división del agua es impulsada únicamente por el calor, el término entrópico se transmite directamente al proceso, mientras que la generación de la energía de Gibbs requerida se obtiene por conversión de calor a trabajo; esta conversión se rige por el factor de Carnot en un proceso reversible y depende de la temperatura de reacción.

Para este último tercer supuesto, si suponemos que el proceso de división del agua es impulsado por un calor Q_{tot} a la temperatura de proceso T . Según la ecuación (1), la parte del calor que debe convertirse en forma de trabajo para suministrar la energía de

Gibbs requerida para la reacción es $(Q_{tot} - T\Delta S)$. Usando el factor de Carnot, se puede expresar la energía de Gibbs de la siguiente manera:

$$\Delta G = (Q_{tot} - T\Delta S) \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) \quad (2)$$

donde T_0 es la temperatura de referencia del medio ambiente. La ecuación (2) se puede resolver para Q_{tot} para cualquier temperatura T dada; el resultado se superpone al gráfico de la figura 18. Esta figura muestra que el proceso se ve favorecido por temperaturas muy bajas o por temperaturas muy altas, cuando la fuente de entrada es de tipo térmico. En los sistemas prácticos, una temperatura alta se obtiene generalmente de forma mucho más rentable que una temperatura de un sistema criogénico; por lo tanto, parece lógico realizar el proceso de separación del agua a alta temperatura. El desafío será permanecer generando una temperatura alta de una manera no contaminante. La hibridación también es una buena opción práctica, de modo que la energía requerida se suministra en parte eléctricamente o por radiación y la parte restante como calor. La figura 19 muestra las rutas de conversión de energía para los métodos de producción de hidrógeno. Las siguientes cuatro formas de energía se extraen de fuentes de energía básicas: térmica, eléctrica, bioquímica y fotónica (o radiación). Como se sugiere en la figura 19, existen dos vías principales de conversión de energía que conducen a la producción de hidrógeno verde o no verde. Además, los métodos de producción de hidrógeno se pueden clasificar según la escala de producción en tres categorías: pequeña escala de producción $\leq 70 \text{ kg/día}$, mediana escala ($70 - 70000 \text{ kg/día}$) y gran escala ($\geq 70000 \text{ kg/día}$) [6].

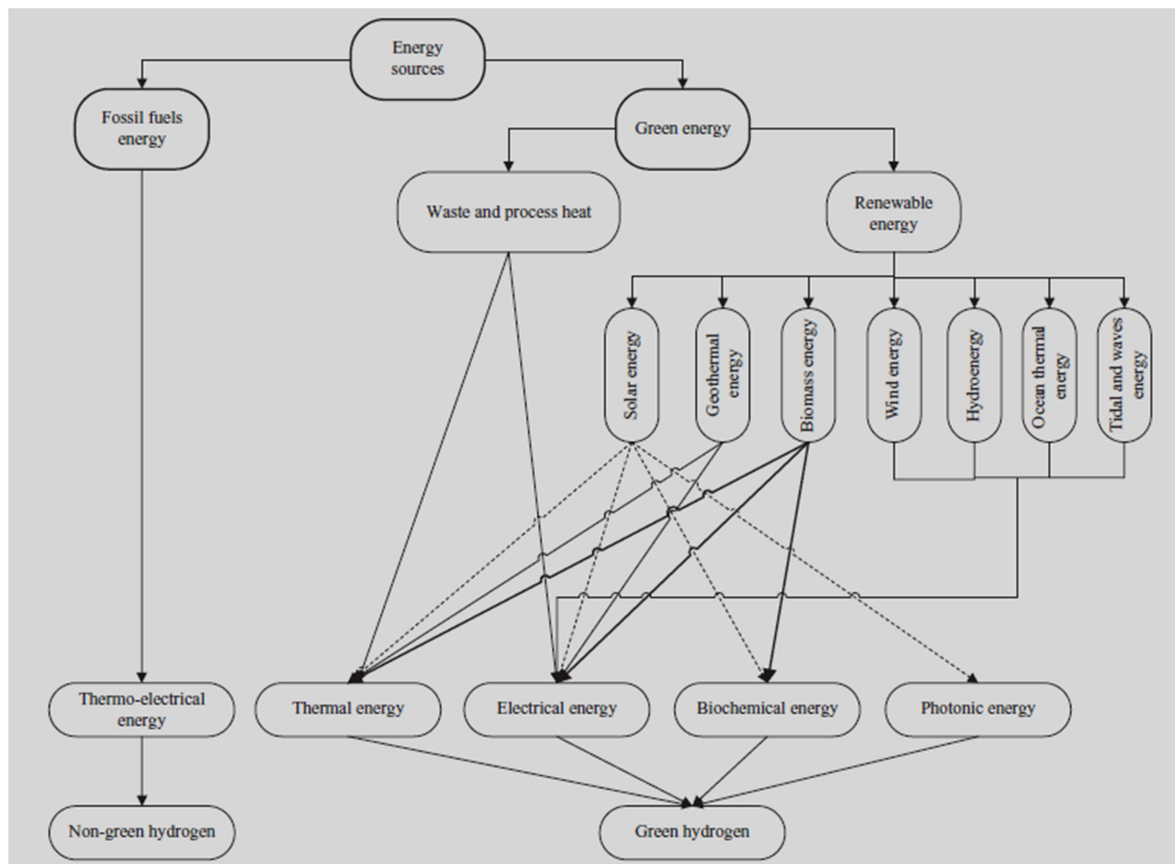


Figura 19 – Formas de conversión de energía para la producción de hidrógeno [6].

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

La figura 20 muestra la clasificación de los métodos de producción de hidrógeno en función de la capacidad de producción. Las posibles rutas para generar hidrógeno a partir del agua utilizando energía nuclear se muestran en la figura 21, con rutas adicionales que asumen procesos distintos a la descomposición del agua, por ejemplo, gasificación de carbón, reformado de gas natural, reformado de nafta de petróleo o craqueo del sulfuro de hidrógeno. En todos estos procesos, se utiliza calor nuclear de alta temperatura para llevar a cabo las reacciones químicas requeridas. Los métodos de gasificación de carbón y reformado de gas natural incluyen la reacción de desplazamiento de vapor de agua para generar hidrógeno adicional y reducir el monóxido de carbono a CO_2 . El reformado basado en energía nuclear de los combustibles fósiles es otra prometedora opción de alta viabilidad en la transición hacia una economía del hidrógeno plenamente implementada, que reduciría la dependencia mundial de la energía de los combustibles fósiles. Aunque el reformado de combustibles fósiles se puede usar para generar hidrógeno, es atractivo usar calor nuclear para sintetizar combustibles vía Fischer-Tropsch o metanol. Dichos combustibles también se pueden utilizar para los vehículos de transporte. A este respecto, el calor nuclear se utiliza para generar gas de síntesis y luego para generar diésel o metanol.

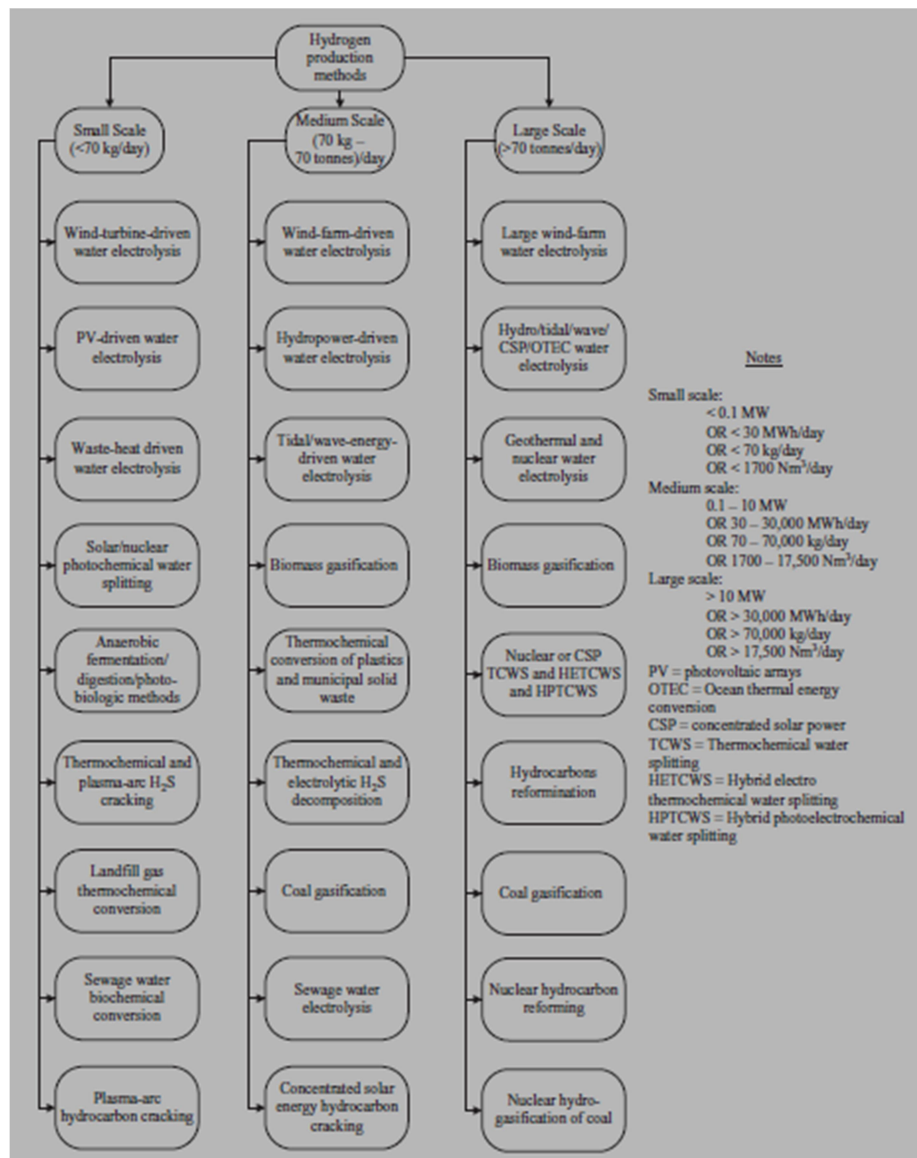


Figura 20 – Métodos de producción de hidrógeno de acuerdo a la escala de producción [6].

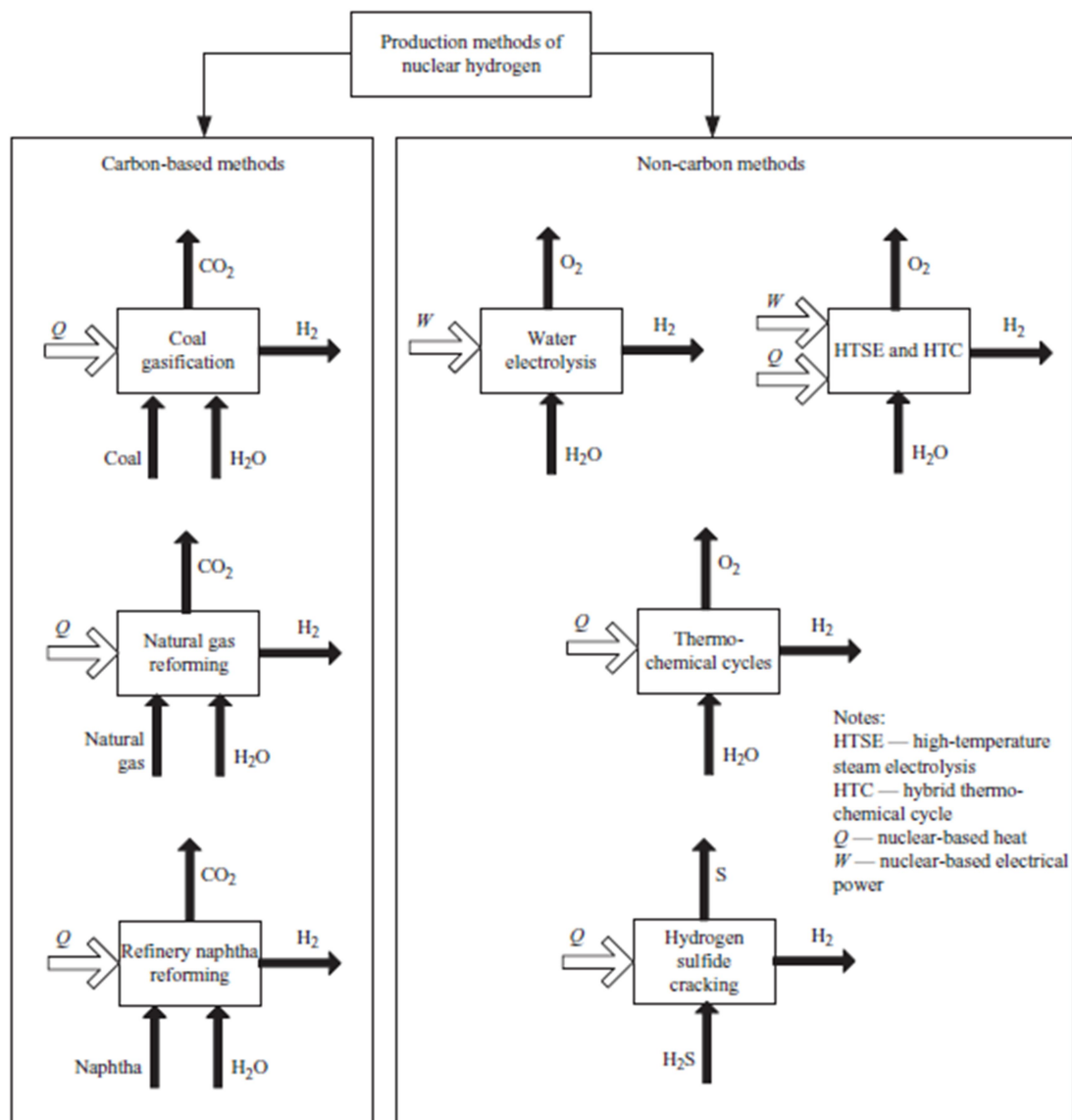


Figura 21 - Métodos de producción de hidrógeno a través de energía nuclear que utilizan fuentes de calor y/o electricidad [6].

Otro proceso de gran interés es la producción de fertilizantes como amoníaco y urea con energía nuclear. Una instalación nuclear para la producción de amoníaco/urea estaría compuesta por un reactor nuclear, un sistema de transferencia de calor para aplicaciones nucleares de alta temperatura, una planta de energía nuclear, una unidad de generación de hidrógeno nuclear, una unidad de separación de aire, separadores de H_2/CO_2 , una unidad de síntesis Haber-Bosch y un reactor NH_3/CO_2 para generar urea. La energía nuclear se genera en reactores de fisión utilizando combustible a base de uranio (o torio en un futuro próximo). La radiación nuclear generada se convierte en calor de alta temperatura, que es transportado por un fluido caloportador para su uso posterior. El uso normal del calor nuclear es la generación de energía en centrales eléctricas a gran escala. Es posible desviar parte del calor de alta temperatura de los reactores nucleares para llevar a cabo procesos químicos que eventualmente generan hidrógeno mediante la división del agua. Además, la radiación nuclear presente en los reactores nucleares y durante todas las fases del procesamiento del combustible nuclear se puede utilizar

directamente para generar hidrógeno a partir del agua. Pueden contemplarse cinco métodos generales para generar hidrógeno a partir de energía nuclear mediante la descomposición del agua: (i) radiólisis; (ii) electrólisis; (iii) electrólisis de vapor de agua a alta temperatura; (iv) separación termoquímica híbrida del agua; y (v) fraccionamiento termoquímico del agua. El método (i) utiliza la radiación nuclear para dividir directamente la molécula de agua en hidrógeno y oxígeno; el método (ii) utiliza la electricidad derivada de la energía nuclear para electrolizar el agua; los métodos (iii) y (iv) son los llamados híbridos, porque usan electricidad y calor de alta temperatura para dividir el agua; y el método (v) utiliza directamente el calor a alta temperatura. En la figura 22 se representan todas las posibles trayectorias de división del agua mediante energía nuclear. Como se muestra en la figura, la energía nuclear se convierte en radiación nuclear ya sea en el reactor o durante el ciclo del procesamiento del combustible. La radiación nuclear se convierte además en calor de alta temperatura. Tanto la radiación como el calor se utilizan para generar hidrógeno. El método radiolítico (también conocido como químiconuclear) de división del agua utiliza la radiación de alta energía o la energía cinética de los productos de fisión para excitar las moléculas de agua y generar hidrógeno y oxígeno. Existen experimentos donde el agua se puede dividir con fragmentos de la fisión y el vapor de agua se puede dividir también mediante la irradiación de partículas alfa. Con los reactores comerciales actuales, una configuración para la separación radiolítica del agua no es práctica debido a los requisitos de contención del material radiactivo, aunque la radiólisis se puede implementar en piscinas de combustible gastado de centrales nucleares existentes. La primera opción a considerar para la división del agua es la electrólisis del agua. Son posibles varias configuraciones, dependiendo del tipo de fuente de energía utilizada junto con la capacidad o tamaño de la instalación de producción de hidrógeno [6].

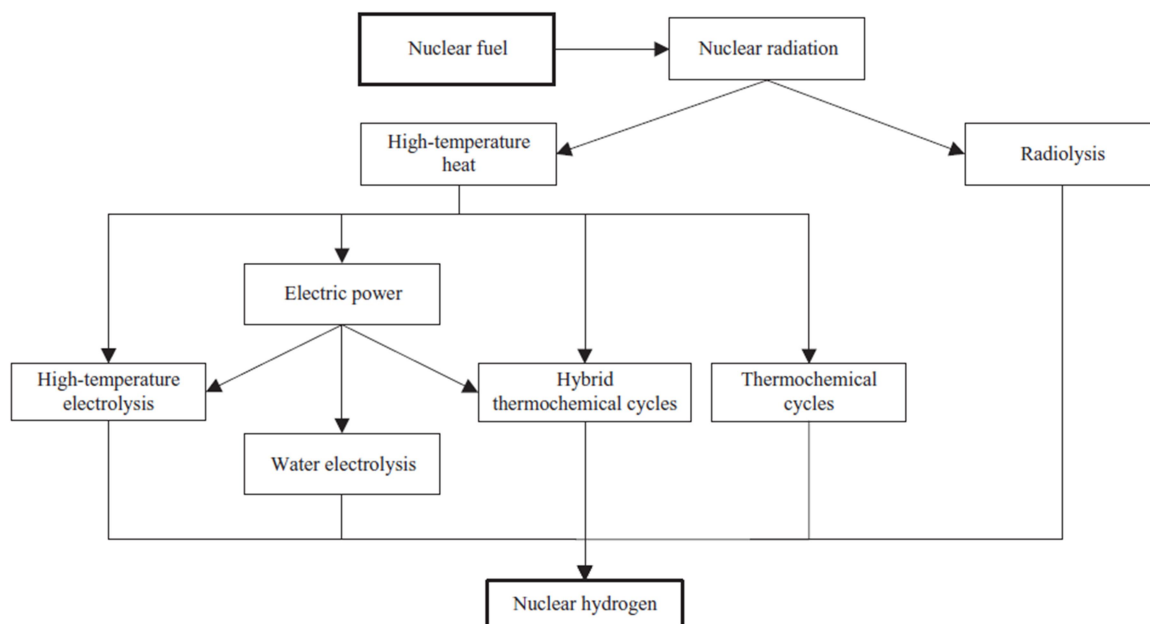


Figura 22 – Formas de división del agua para la producción de hidrógeno a través de la energía nuclear [6].

Las celdas de electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEME) son la opción lógica para la baja capacidad de producción, mientras que los electrolizadores alcalinos deben usarse junto con las anteriores para la producción de capacidad media. Para grandes volúmenes de producción, se pueden emplear grupos de unidades de electrolizadores alcalinos. Las fuentes renovables que se pueden seleccionar para

producción de hidrógeno de baja capacidad son turbinas eólicas individuales de capacidad media, celdas solares fotovoltaicas y algunas aplicaciones que implican la recuperación de calor residual de varios procesos. Los motores térmicos de pequeña capacidad, basados en ciclos Rankine avanzados con fluidos orgánicos u otros fluidos como amoníaco-agua o CO_2 , pueden utilizarse junto con los sistemas de recuperación de calor residual para generar energía (con una posible opción para cogenerar para calor de bajo grado para diversas aplicaciones). La energía generada se utiliza además para ejecutar un PEME y producir hidrógeno. Una opción interesante es utilizar reflectores solares de baja potencia, que generan radiación solar concentrada para hacer funcionar motores térmicos con un espectro de potencia del orden de unos pocos kW . La energía se puede usar directamente (por ejemplo, en residencias) o convertida en hidrógeno con la ayuda de una PEME. La energía solar concentrada en un rango de capacidad media a alta es posible con configuraciones de torres solares o campos solares. En tales casos, la instalación debe estar acoplada a una instalación de electrólisis alcalina del agua para generar hidrógeno. Otras fuentes de energía sostenible disponibles para la opción 1 (figura 23) son los parques eólicos, la oceánica térmica, la geotermia y la nuclear. Con los parques eólicos, la potencia generada está en el espectro de rango medio de capacidad, por lo que los parques eólicos son adecuados para acoplarse con sistemas de electrólisis de agua. Los sistemas OTEC comprenden avanzadas plantas de energía colocadas en plataformas flotantes en mares cálidos (océanos). Las plataformas también incluyen la producción de hidrógeno con sistemas con electrolizadores alcalinos de agua.

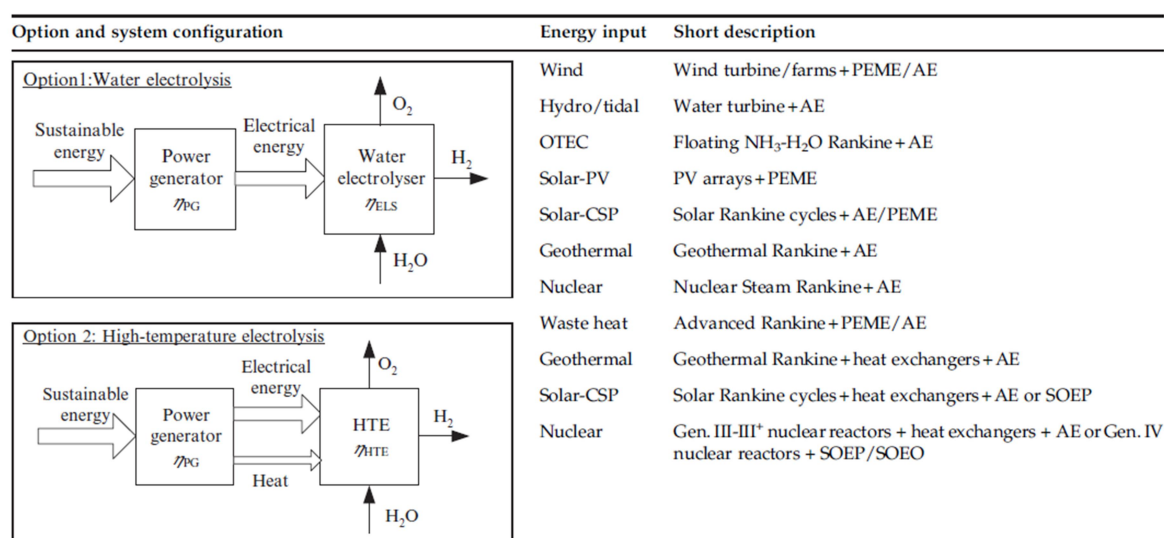


Figura 23 – Producción sostenible de hidrógeno mediante opciones de separación del agua¹ [6].

Zonas geotérmicas con suficiente contenido energético para operar plantas de energía con producción en el rango superior a 100 kW se muestran ser muy prometedoras económicamente; estas instalaciones son adecuadas para la producción de hidrógeno con electrolizadores alcalinos. En las proximidades de los reactores nucleares, se pueden instalar grandes plantas de electrólisis para generar hidrógeno, con pérdidas eléctricas limitadas debido al transporte de electricidad. La elección lógica es utilizar unidades de electrolizadores alcalinos junto con plantas de energía nuclear. La figura 23 también

¹ PEME: electrolizador de membrana de intercambio protónico; AE: electrolizador alcalino; PV=fotovoltaico; SOEP: electrólisis de óxido sólido de temperatura intermedia; SOEO: electrólisis de óxido sólido de alta temperatura con conducción mediante ión oxígeno.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

brinda las opciones de división del agua mediante electrólisis de agua a alta temperatura. Una variedad de opciones es posible en este caso. La fuente de energía sostenible debe proporcionar tanto electricidad como calor. Una posibilidad es usar calor geotérmico de un generador de calor geotérmico de gran capacidad que genera calor a 100–300 °C; una parte del generador de calor geotérmico se utiliza para generar energía con una planta geotérmica de ciclo Rankine; otra parte del calor producido en el pozo geotérmico se utiliza para suministrar calor a una celda de electrólisis. Los electrolizadores alcalinos pueden operar a temperaturas de hasta 200 °C con calor suministrado externamente para reducir los requisitos de entrada de electricidad. Los sistemas solares de torre y los campos solares se pueden utilizar para generar energía y calor para impulsar (dependiendo de la capacidad y el nivel de temperatura) ya sea electrolizadores alcalinos o celdas de electrólisis de óxido sólido de temperatura intermedia con conducción de protones (SOEP). Los futuros reactores nucleares de las generaciones III y III+ pueden diseñarse con instalaciones integradas para generar calor y energía. Sin embargo, para estas generaciones de reactores nucleares, que estarán disponibles comercialmente en la próxima década, el nivel de temperatura se limitará a 300–350 °C debido a las limitaciones de materiales y de seguridad; se pueden acoplar con electrolizadores alcalinos existentes, que tienen la opción de funcionar aproximadamente a 200 °C con aporte de calor para una mayor eficiencia. Las generaciones futuras de reactores de generación IV pueden operar a altas temperaturas (500–1000 °C); por lo tanto, su uso se puede aplicar a celdas de electrólisis de óxido sólido con conducción de iones de oxígeno (SOEO) o SOEP [6].

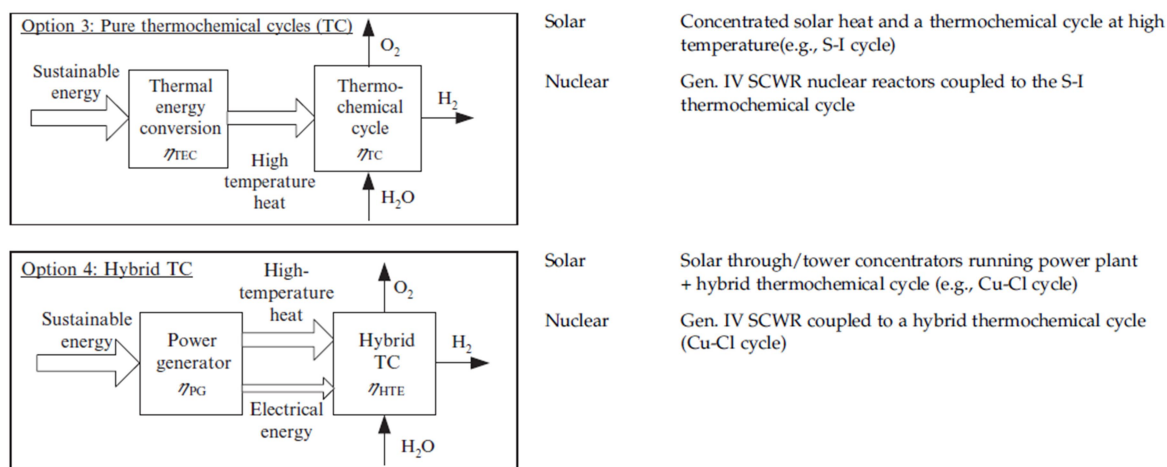


Figura 24 - Producción sostenible de hidrógeno mediante opciones de separación del agua [6].

Los ciclos termoquímicos puros que se ejecutan con calor sostenible a alta temperatura se indican en la figura 24 como "opción 3". Este ciclo es un proceso químico cerrado que divide el agua en hidrógeno y oxígeno mientras recicla todos los productos químicos intermedios. El ciclo de azufre-yodo (*S – I*) es el sistema más prometedor para esta opción de producción de hidrógeno. El nivel de temperatura del calor de alta temperatura debe ser superior a 850 °C. Solo la radiación solar concentrada y los reactores nucleares de la generación IV son capaces de entregar este calor de manera sostenible. Los ciclos termoquímicos híbridos que requieren calor a un nivel de temperatura intermedia (500 °C) y electricidad para ser realizados se dan como opciones en la misma tabla. El candidato prometedor para este nivel de temperatura es el ciclo termoquímico *Cu – Cl*. La energía de entrada puede ser radiación solar concentrada de una torre solar o a través de un sistema solar o calor nuclear de reactores supercríticos

refrigerados por agua (SCWR) de VI generación. La entrada del calor se utiliza en parte para la generación de electricidad y en parte para suministrar la reacción endotérmica dentro del ciclo termodinámico. Los métodos para dividir el agua con radiación de alta energía, como la radiación fotónica solar y la radiación nuclear (por ejemplo, fotones gamma y partículas alfa) se presentan en la figura 25. El espectro superior de la radiación solar (por encima de 450 nm, color azul) se puede utilizar directamente para reacciones fotocatalíticas, que desprenden hidrógeno del agua. Algunos fotorreactores están en desarrollo para esta tecnología. Además, se han desarrollado células fotoelectroquímicas que son capaces de la captura multibanda de fotones solares para dividir el agua de manera híbrida; los fotones de alta energía se utilizan directamente para dividir el agua fotoquímicamente, mientras que los fotones de baja energía son utilizados para generar corrientes fotovoltaicas para dividir el agua electroquímicamente. Se supone que ambos métodos funcionan de forma sinérgica dentro de una célula fotoelectroquímica híbrida. La radiación nuclear de diversos materiales fisionables se puede utilizar para dividir el agua mediante un proceso radioquímico o radiocatalítico. Los depósitos de combustible gastado en las plantas de energía nuclear generan partículas alfa y fotones gamma, que se pueden dividir convenientemente el agua. Además, los reactores nucleares generan diversos materiales fisionables de la gama de actínidos que pueden potencialmente utilizarse con reactores radioquímicos especiales para dividir moléculas de agua y generar hidrógeno.

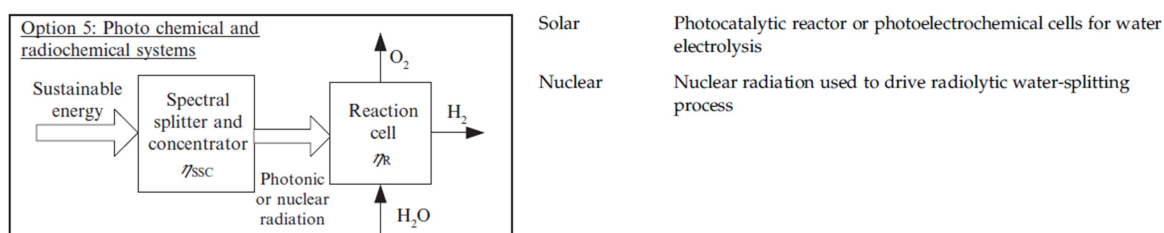


Figura 25 - Producción sostenible de hidrógeno mediante opciones de separación del agua [6].

Aparte tenemos las opciones para generar hidrógeno a partir de otros recursos naturales o antropogénicos además del agua. El hidrógeno se puede extraer de la biomasa mediante métodos termoquímicos o métodos basados en procesos como la digestión anaeróbica o aeróbica, dependiendo de la materia prima. El agua se utiliza en el proceso para complementar la fuente de hidrógeno. La energía solar se puede utilizar junto con algunas algas y bacterias para generar hidrógeno a través de procesos fotobiológicos. Las vías para extraer hidrógeno del sulfuro de hidrógeno, que es un recurso natural que se encuentra en zonas geotérmicas, volcanes, y disuelto en algunos mares también se ilustran en la figura 26. Los métodos básicos son el craqueo térmico con calor de alta temperatura, la descomposición mediante arco de plasma y electrólisis; todos los métodos conducen a la generación de hidrógeno con azufre como subproducto. El hidrógeno se puede extraer de los residuos antropogénicos como se indica en las opciones sostenibles que se dan en la figura 27. Los residuos materiales plásticos resultantes de la actividad humana son una fuente importante de hidrocarburos de los que se puede obtener hidrógeno que pueden ser reformados mediante métodos termoquímicos. El calor nuclear se puede utilizar para gasificar el carbón y secuestrar el dióxido de carbono o para el reformado de los hidrocarburos fósiles (algunos programas de investigación nuclear en todo el mundo consideran esta alternativa como una tecnología para el período de transición hacia la economía del hidrógeno). El biogás y el gas de vertedero son otros ejemplos de gas rico en hidrógeno resultante de los residuos de la agricultura o residuos municipales. Las aguas residuales de las ciudades y de las

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

aglomeraciones urbanas son una fuente importante de hidrógeno. El agua residual contiene cantidades importantes de urea y otros compuestos ricos en hidrógeno.

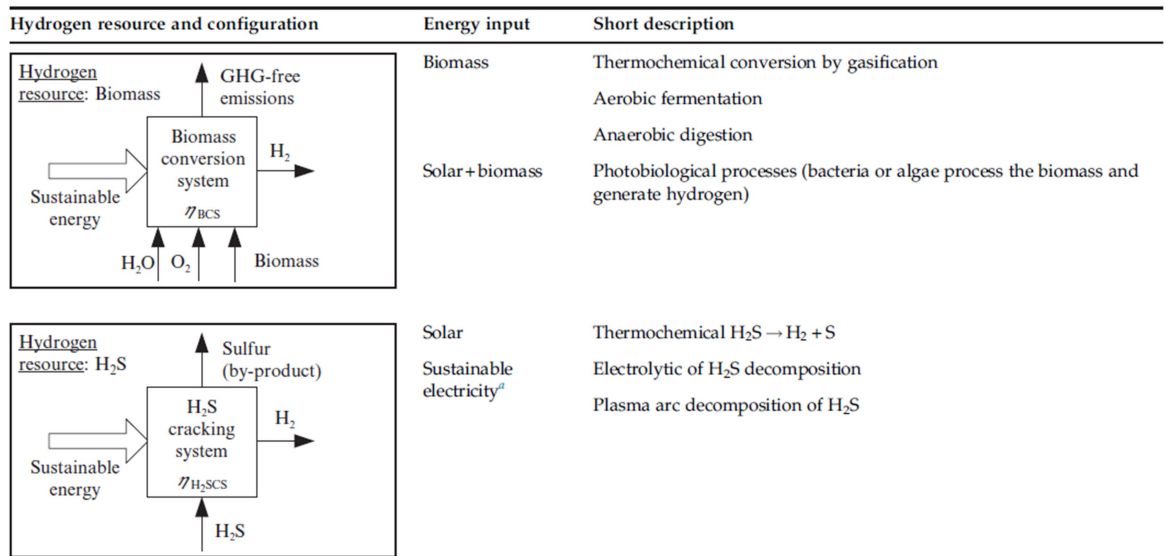


Figura 26 – Opciones de extracción del hidrógeno de otros recursos diferentes al agua [6].

El hidrógeno se puede extraer de las aguas residuales por métodos microbianos o métodos electroquímicos. Los combustibles fósiles convencionales (carbón, petróleo, gas natural) o no convencionales (pizarras bituminosas, arenas bituminosas) son una fuente de hidrógeno que no se puede obviar. Los métodos sostenibles para extraer hidrógeno de esas fuentes se dan en la misma figura.

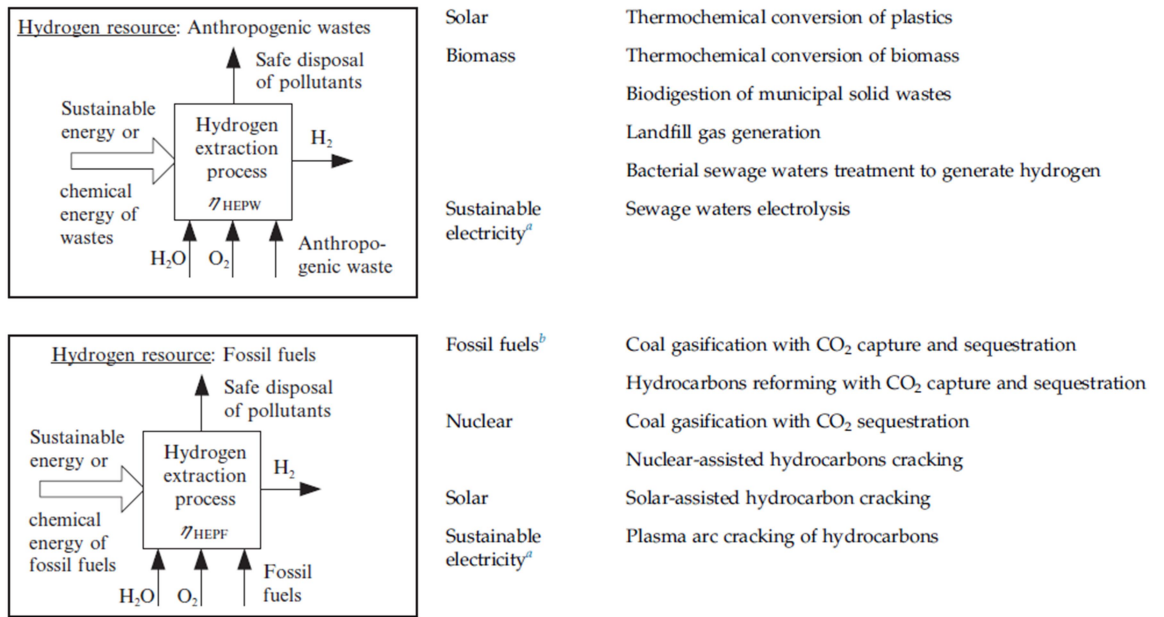


Figura 27 - Opciones de extracción del hidrógeno de otros recursos diferentes al agua [6].

El contenido de hidrógeno de algunos hidrocarburos fósiles es pobre (por ejemplo, carbón, arenas petrolíferas) de tal manera que el proceso de extracción puede requerir la adición de agua como fuente suplementaria de hidrógeno. Para que los procesos sean sostenibles, limpios se deben utilizar fuentes de energía como la nuclear y las renovables para generar calor a alta temperatura y electricidad. Un tipo de estos procesos implica el craqueo de hidrocarburos para generar hidrógeno y negro de humo como subproducto. Otro proceso es la gasificación de carbón asistida por energía nuclear con secuestro de dióxido de carbono y la generación IV de reactores nucleares. Además, los procesos autotérmicos se pueden aplicar de manera sostenible, es decir, con captura y secuestro de CO_2 , para generar hidrógeno, por ejemplo, mediante gasificación del carbón, reformado del gas natural o petróleo. Para poder utilizar fotones solares directamente para la división del agua, un fotosensibilizador capaz de absorber la radiación solar debe ser disuelto en la solución, porque el agua en sí es transparente al espectro visible. Los métodos de producción de hidrógeno basados en sistemas fotónicos se clasifican en la figura 28. Los sistemas de separación de agua con luz solar se consideran los procesos más relevantes en esta categoría (fotoelectroquímicos) y son: (i) celda fotoelectroquímica; (ii) celdas de electrólisis sensibilizadas con colorante; y (iii) sistemas de fotocatalisis homogéneos con dispositivos supramoleculares [6].

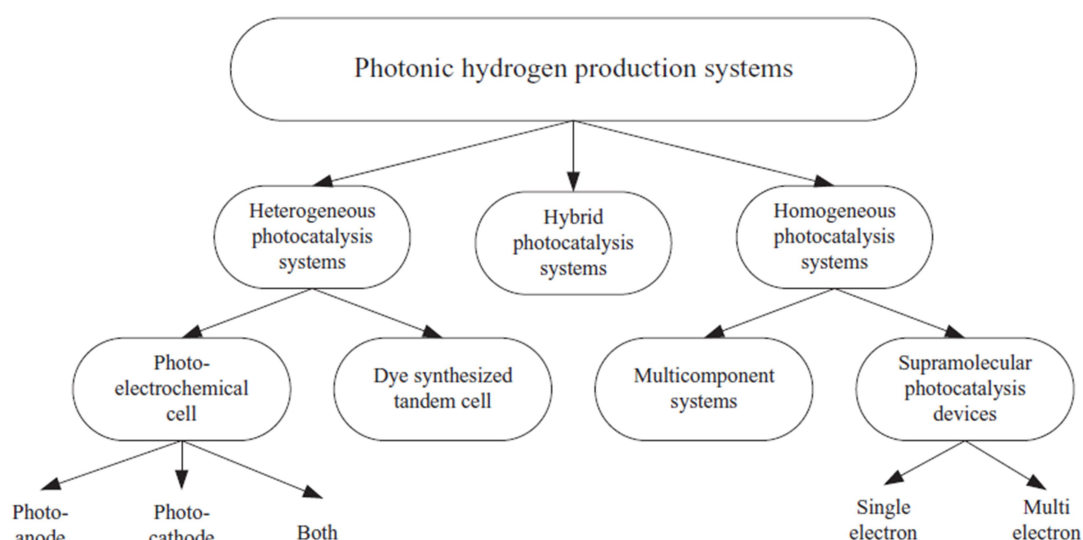


Figura 28 - Clasificación de sistemas de producción de hidrógeno de base fotónica [6].

El hidrógeno es el elemento más común en la Tierra pero permanece combinado con otros elementos y siempre se encuentra como parte del agua, biomasa e hidrocarburos. Actualmente, el gas hidrógeno se produce a partir de una variedad de fuentes primarias, como gas natural, nafta, petróleo pesado, agua y carbón. Actualmente, las plantas industriales producen globalmente alrededor de 70 millones de toneladas métricas de hidrógeno cada año, con una demanda creciente de alrededor del 5% por cada año, casi todas para uso cautivo en las industrias química y en refinerías. Casi el 50% de la producción mundial de hidrógeno proviene del reformado con vapor (SR) del gas natural, un 30% adicional del reformado de hidrocarburos más pesados de los gases de escape de las refinerías-químicas industriales, un 18% de la gasificación del carbón, un 3,9% de la electrólisis y una fracción muy baja de alrededor del 0,1% de otras fuentes. Casi la mitad de este hidrógeno se destina a hacer del amoníaco un componente importante de los fertilizantes, mientras que las refinerías utilizan la segunda mayor cantidad de

hidrógeno para procesos como la eliminación de azufre de la gasolina y la conversión de hidrocarburos pesados en gasolina o combustible diesel. Muchas otras industrias, por ejemplo metanol, alimentos, metalurgia, vidrio, farmacéuticas consumen el resto. Aparte de sus usos tradicionales, el hidrógeno se considera un portador de energía ideal en los sistemas de energía del futuro que necesitan ser económica y medioambientalmente sostenible. La posibilidad de usar el hidrógeno como portador de energía alternativo ha intensificado la exploración de procesos de producción de hidrógeno a partir de una amplia gama de fuentes primarias como biomasa, carbón, solar y nuclear. El uso de gas natural, cuyo componente principal es el metano, no proporciona una solución para hacer frente a la enorme cantidad de emisiones de dióxido de carbono (aproximadamente $7 \text{ kg CO}_2/\text{kg H}_2$) durante los procesos de reformado. No solo el uso de combustibles fósiles contribuye a la acumulación de gases de efecto invernadero, el agotamiento de los recursos fósiles también amenaza el desarrollo sostenible. Es obvio que la producción de hidrógeno puede ser respetuosa con el medio ambiente solo si el precursor utilizado para extraer el hidrógeno es renovable. Por tanto, la biomasa, producto de la fotosíntesis, es una alternativa atractiva a las materias primas fósiles, ya que puede considerarse como un precursor renovable de H_2 . La producción de hidrógeno neutro en CO_2 se puede lograr mediante la conversión de biomasa a través de la gasificación, pirólisis de bioaceites, reformado con vapor de alcanos superiores derivados de biomasa y alcoholes y reformado de fase acuosa (APR) de hidrocarburos oxigenados. Estos procesos de conversión de biomasa no solo convierten materias primas de bajo valor en un producto valioso, sino que también el dióxido de carbono liberado en paralelo es lentamente reciclado mediante la plantación de nuevos cultivos para proporcionar la biomasa necesaria, aunque las constantes de tiempo del ciclo del carbono sean diferentes. Una estrategia de generación de hidrógeno de la biomasa puede ser la etapa de transición entre la tecnología actual de combustibles fósiles y el objetivo final de la producción eficiente de hidrógeno a partir de la división del agua mediante energía solar. La producción de hidrógeno solar también atrae gran atención como tecnología clave en el futuro debido a su potencial para utilizar la abundancia de esta energía y el agua. La energía solar se puede utilizar para producir hidrógeno en forma de calor (vía termoquímica), luz (fotoelectroquímica o fotocatalítica) o electricidad (electrólisis). Aunque la producción y el almacenamiento/distribución de hidrógeno están disponibles comercialmente en las industrias química y de refino, el coste y la eficiencia de las infraestructuras para el almacenamiento y distribución de H_2 para uso energético es actualmente inaceptable en comparación con las instalaciones de destilado de petróleo existentes. Una condición previa clave para la realización de una economía del hidrógeno es el desarrollo de una infraestructura de hidrógeno, que, por definición, incluye el sistema necesario para producir hidrógeno, almacenarlo y entregarlo a sus usuarios. Esto abarca los sistemas de producción de hidrógeno para convertir fuentes de energía primaria u otros portadores de energía para el hidrógeno; almacenamiento del hidrógeno necesario para igualar las demandas variables de tiempo (y espacio, ubicación) para la salida de la producción de hidrógeno y finalmente sistemas de distribución. Por tanto, el amplio uso del hidrógeno requiere resolver su problema de almacenamiento. Esto va desde el almacenamiento de hidrógeno a gran escala hasta su uso a pequeña escala cerca del punto de utilización, por ejemplo, almacenamiento a bordo de hidrógeno en vehículos. Para el almacenamiento a gran escala, existen soluciones y opciones que se aplican actualmente en la industria que usa el hidrógeno como un producto químico que podría usarse en los futuros sistemas energéticos. Sin embargo, es el almacenamiento de hidrógeno a pequeña escala lo que plantea varios grandes desafíos y sigue siendo una alta prioridad. Debido a los problemas cruciales, aun enfrentando las infraestructuras para el almacenamiento y distribución de hidrógeno, todavía serían necesarias considerables investigaciones a corto y medio plazo y sería esencial tener en cuenta los diferentes requisitos para las aplicaciones estacionarias y de transporte.

El hidrógeno puro no se encuentra libre en la naturaleza, sino que está contenido principalmente en el agua y gas natural, y en menor concentración en la biomasa, combustibles fósiles y otros compuestos que contienen hidrógeno. Su producción a partir de estas materias primas naturales requiere de procesos intensivos en energía. Así, dos aspectos cruciales son pertinentes para la selección de una metodología de producción, a saber, la materia prima y la fuente de energía. Ambos aspectos determinan en última instancia la huella de carbono de la producción de hidrógeno. Los procesos de producción se pueden agrupar en electroquímicos, termoquímicos, fotoquímicos y sus combinaciones. En los procesos electroquímicos, la entrada de energía se da como electricidad, que a su vez se genera a partir de diversas fuentes de energía, como las renovables (por ejemplo, eólica, solar, geotérmica, hidráulica, biomasa) y no renovables (por ejemplo, combustibles fósiles, nuclear). En los procesos termoquímicos, la entrada de energía se da como calor de alta temperatura, que a su vez se genera a partir de diversas fuentes de energía, como las renovables (por ejemplo, termosolar de concentración, combustión de biomasa) y no renovables (por ejemplo, combustión de combustibles fósiles, calor nuclear). En los procesos fotoquímicos, la entrada de energía se produce mediante la absorción directa de fotones de luz. Las combinaciones de estos procesos que consumen mucha energía incluyen métodos fotoelectroquímicos (por ejemplo, fotosíntesis artificial catalítica), fotobiológicos (por ejemplo, fotosíntesis mediante sistemas metabólicos microbianos), termoelectroquímicos (por ejemplo, electrólisis de alta temperatura) y métodos híbridos que involucran múltiples etapas de los procesos antes mencionados (por ejemplo, ciclos de escisión termoquímica y electroquímica). La huella de carbono de la producción de hidrógeno es de suma importancia para su uso como combustible sostenible. La pluralidad de procesos de producción y fuentes de energía asociadas se complica aún más por la pluralidad de materias primas. La tabla 1 enumera ejemplos de procesos de producción junto con sus materias primas y fuentes de energía asociadas. Para las materias primas, el atributo clave es la capacidad de cerrar el ciclo del material, es decir, de regenerar el material de partida sin descarga de emisiones al medio ambiente. Para las fuentes de energía, la característica clave es ser renovable o no renovable. El ejemplo más citado de un proceso de producción que teóricamente se acerca a una huella de carbono cero es la electrólisis del agua impulsada por energía solar, eólica, hidroeléctrica o cualquier otra fuente de electricidad renovable. Los procesos de producción en competencia que también utilizan agua como materia prima y un recurso de energía renovable son los ciclos termoquímicos solares y la fotosíntesis solar. Los ciclos termoquímicos también pueden ser impulsados por el calor de procesos nucleares. Un ejemplo de un proceso de producción con una huella de carbono relativamente grande es el reformado de gas natural impulsado por el calor de la combustión de combustibles fósiles, que actualmente es el proceso de fabricación más practicado a escala industrial debido a su viabilidad económica.

Dada la importancia futura de las materias primas sólidas carbonáceas como carbón, coque, biomasa, betún y desechos que contienen carbono, las tecnologías de gasificación se están desarrollando rápidamente. Un ejemplo de esta categoría de procesos termoquímicos con una huella de carbono baja es la gasificación de la biomasa impulsada por el calor de la combustión de la biomasa o de la energía solar concentrada. Alternativamente, cuando el carbón es la materia prima y la combustión del carbón la fuente de calor del proceso, la gran huella de carbono puede mitigarse implementando tecnologías de captura CCUS. En última instancia, la huella de carbono de la producción de hidrógeno se determina a través de una evaluación del ciclo de vida, que evalúa las cargas ambientales asociadas con el proceso de producción identificando y cuantificando la energía y los materiales utilizados y los desechos liberados al medio ambiente y contabiliza la totalidad ciclo de vida del proceso que abarca la extracción y procesamiento de materias primas, fabricación, transporte, distribución, reciclaje y disposición final.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Presentamos los principios fundamentales de los diversos procesos de producción de hidrógeno y sus tecnologías y sistemas asociados, analizando que la transición de una economía basada en combustibles fósiles a una economía sustentable basada en hidrógeno impone desafíos científicos y técnicos. Se justifica una mayor I+D dirigida a una huella de carbono casi nula, al tiempo que se enfatiza la interrelación entre la producción, el almacenamiento y el uso final del hidrógeno como combustible, junto con los aspectos sociales y ambientales de la sostenibilidad energética [4].

Tabla 1 - Procesos de producción, materias primas y fuentes de energía.

Procesos		Materias primas	Fuente de energía
Electroquímico	Electrólisis	<ul style="list-style-type: none"> • Agua 	<ul style="list-style-type: none"> • Electricidad de fuentes de energía renovable (eólica, solar, geotérmica, hidroeléctrica). • Electricidad de fuentes no renovables (combustibles fósiles, nuclear).
	Reformado	<ul style="list-style-type: none"> • Gas natural • Hidrocarburos • + Agua 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustión de gas natural/gas de síntesis. • Solar térmica de concentración.
Termoquímico	Gasificación	<ul style="list-style-type: none"> • Carbón • Materiales carbonosos • Biomasa • + Agua 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustión de carbón/biomasa/materiales carbonosos/gas de síntesis. • Solar térmica de concentración.
	Descomposición	<ul style="list-style-type: none"> • Gas natural • Hidrocarburos • Biometano • Biohidrocarburos 	<ul style="list-style-type: none"> • Combustión de gas natural. • Solar térmica de concentración.
	Termólisis	<ul style="list-style-type: none"> • Agua 	<ul style="list-style-type: none"> • Solar térmica de concentración.
	Ciclos termoquímicos	<ul style="list-style-type: none"> • Agua 	<ul style="list-style-type: none"> • Solar térmica de concentración. • Calor nuclear.
Fotoquímico	Fotosíntesis	<ul style="list-style-type: none"> • Agua 	<ul style="list-style-type: none"> • Radiación solar, luz artificial.
	Fotobiológicos	<ul style="list-style-type: none"> • Microbios (algas) • + Agua 	<ul style="list-style-type: none"> • Radiación solar.

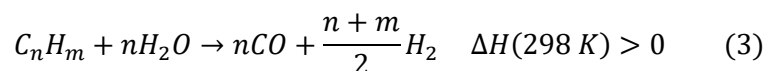
3.2.2. Métodos de producción industrial del hidrógeno.

Hay muchos métodos de producción de hidrógeno que van desde procesos industriales bien desarrollados hasta emergentes tanto por vías biológicas como termoquímicas. El proceso más utilizado para generar hidrógeno es el reformado de combustibles fósiles. El bajo contenido volumétrico de energía del hidrógeno y la falta de infraestructura para el reabastecimiento de hidrógeno presentan un obstáculo importante para habilitar sistemas de generación de energía alimentados con hidrógeno. La producción de hidrógeno mediante el reformado de un combustible líquido a bordo para aplicaciones móviles de hidrógeno muestra el potencial de utilizar tecnologías de

hidrógeno al tiempo que se evitan las dificultades de almacenamiento al permitir el almacenamiento y transporte de un líquido de mayor densidad energética. Si bien se ha logrado un progreso significativo recientemente en cuestiones de almacenamiento de hidrógeno, la reforma de los hidrocarburos líquidos de alta densidad energética permite un reabastecimiento de combustible rápido, almacenamiento a presión ambiental y una capacidad total de almacenamiento de energía potencialmente mayor en un volumen determinado. Para aplicaciones estacionarias, el reformado catalítico de una materia prima de hidrocarburos puede potencialmente combinarse con sistemas de captura, almacenamiento y uso de dióxido de carbono para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero.

Durante aproximadamente un siglo, las plantas estacionarias de producción de hidrógeno a gran escala han estado proporcionando hidrógeno para procesos industriales como la hidrogenación de refinerías, la producción de amoníaco y las plantas de gas a líquido (GTL), es decir, la conversión de metano en metanol.

Si bien las plantas de producción de hidrógeno a gran escala están bien establecidas, los procesadores de combustible a pequeña escala no lo están y se encuentran en el campo de la investigación y el desarrollo o en mercados especializados. Estas posibles aplicaciones de hidrógeno incluyen sistemas de energía auxiliar y de reserva, generación de energía móvil (es decir, unidades de energía auxiliares, aplicaciones de montacargas) y generación de energía distribuida estacionarias.



El reformado es un proceso químico que rompe las moléculas de hidrocarburos en hidrógeno desde un elemento compuesto hasta su forma elemental. La ecuación (3) representa la reacción general típica del reformado con vapor (Steam Reforming, SR) de un hidrocarburo. En una definición pura, el reformado se produce cuando las características de cierto combustible se reforman en un rasgo deseable. El proceso SR que se muestra en la ecuación (3) y otros procesos similares pueden usarse para cambiar las características de los combustibles. El reformado es típicamente una reacción endotérmica debido a que el producto de hidrógeno tiene un estado de energía más alto que el combustible de hidrocarburo o la mezcla de combustible y agua. Por lo tanto, se necesita energía para volatilizar los hidrocarburos y romper los enlaces C–C y H–C. En un sistema típico se utiliza una fuente de calor, como un quemador externo, para proporcionar la energía necesaria. Las fuentes de calor internas también se pueden utilizar introduciendo un oxidante en la corriente de agua y combustible, pero esto normalmente diluirá la pureza de la corriente de salida con nitrógeno cuando se utilice aire. Se han utilizado una amplia variedad de combustibles de hidrocarburos en estudios de reformado y se han utilizado con éxito en algunos prototipos y aplicaciones comerciales: gasolina, etanol, metanol, dimetiléter, propano, butano, metano (gas natural), diesel, isooctano y combustible para aviones como el JP-8 son algunos de los ejemplos. La reacción de los componentes de los hidrocarburos elementales con oxígeno, ya sea suministrado con la mezcla de combustible y agua o agregado externamente en pequeñas cantidades, se favorece termodinámicamente por ser exotérmico. Por lo tanto, con el reformado típica de las materias primas de hidrocarburos, se tiene una descomposición del vapor de combustible altamente endotérmica y limitante de la velocidad seguida de una recomposición moderadamente exotérmica a través de la reacción de desplazamiento de agua-gas con la reacción total endotérmica. Aunque el reformado puede realizarse sin ayuda utilizando únicamente procesos térmicos a alta temperatura, el sistema de reformado típico utiliza un lecho de catalizador o una serie de lechos de catalizador para cambiar la selectividad hacia los productos deseados (H_2 y CO_2). Dentro del procesador de combustible, el catalizador ayuda a reformar el

combustible de hidrocarburo en una mezcla de gas rica en hidrógeno. El reformador principal puede ir seguido de numerosos reactores catalíticos de desplazamiento de agua-gas que elevan las concentraciones de H_2 y minimizan los compuestos problemáticos. Las eficiencias de conversión, el costo y la vida útil de los catalizadores dependen en gran medida de la temperatura a la que opera el catalizador; por tanto, la temperatura es un aspecto importante del control del procesador de combustible [4].

Para los hidrocarburos complejos, el reformado en seco (u oxidación parcial [POX]) se usa antes de los reformadores para separar los hidrocarburos de cadena larga antes del SR. Si se agrega agua o vapor al proceso, entonces parte del agua se consumirá para producir hidrógeno adicional a través de la reacción de desplazamiento agua-gas. POX y ATR pueden usar oxígeno o aire para producir calor en el proceso general. Esto mejora la transferencia de calor y de masa del lecho de catalizador al compensar la pureza de la corriente de reformado y da como resultado la dilución del producto cuando se usa aire como oxidante. En una instalación de reformado moderna, el gas natural se une con vapor y se alimenta a través de un lecho de catalizador. El gas del producto se recolecta y se alimenta a varias etapas de purificación. El gas producto normalmente transporta más energía química que el combustible y el vapor de entrada; por tanto, el reformado es endotérmico y el calor se suministra externamente desde un combustible quemado. En un reformador con vapor de metano típico, el proceso de reformado normalmente requiere una temperatura de 500 a 950 °C. El producto del reformado de hidrocarburos, generalmente se alimenta a reactores de desplazamiento de agua-gas de alta y baja temperatura para aumentar la concentración de hidrógeno y disminuir el contenido de CO. La corriente de salida de los reactores de desplazamiento de agua-gas se alimenta a un sistema de adsorción por oscilación de presión (PSA) para la purificación que proporciona una pureza del 99,9% o más. Si bien la producción de hidrógeno a gran escala se ha comercializado durante muchas décadas, la brecha actual para hacer que el hidrógeno esté fácilmente disponible para la generación de energía distribuida y las aplicaciones de transporte depende de la producción de hidrógeno descentralizada. Actualmente se estudian activamente procesadores de combustible más pequeños para aplicaciones en el punto final de utilización [4].

En los sistemas comerciales de producción de hidrógeno a gran escala, el reformador de vapor opera con la temperatura del lecho del catalizador típicamente a 450-800 °C a 30-45 bar utilizando un catalizador a base de Ni sostenido sobre un sustrato de gránulos cerámicos. El cobalto y otros metales nobles también se pueden utilizar como catalizadores, pero generalmente son más caros. La selección del catalizador es típicamente una compensación entre los costes asociados con la vida operativa y la de evitar la formación de carbono sólido (coque), que también se ve afectado por la relación vapor-carbono (S/C). Junto con la relación S/C , otros factores de coste incluyen el rendimiento del flujo y la caída de presión que reflejan los costes operativos. El catalizador se carga en los tubos de aleación de alta resistencia con un diámetro exterior que varía de 100 a 150 mm y la longitud varía de 10 a 13 m. Estos tubos deben tener una larga vida útil y una alta resistencia a la rotura debido al funcionamiento a alta temperatura y alta presión dentro del reformador. Los quemadores externos centrales que operan a una presión manométrica ligeramente negativa proporcionan calor a conjuntos de tubos reformadores de vapor que pueden tener temperaturas de pared externa superiores a los 1000 °C. Los hornos que contienen cientos de tubos reformadores no son desconocidos e incluso las plantas pequeñas pueden tener una matriz de 72 tubos en un solo horno. El tubo reformador estándar es mecánicamente simple con un cabezal y un orificio en cada entrada del tubo para asegurar flujos similares en cada tubo. La temperatura de todo el flujo de reformado normalmente se controla mediante un solo sensor de temperatura en la salida del reformado combinado. Algunos operadores controlarán la temperatura del tubo en la línea central de cada tubo con un dispositivo

multiunión. Las áreas de alto flujo de calor también se pueden notar observando las regiones oscuras o más frías del tubo desde los puntos de observación dentro del horno. Se esperan tiempos de vida de orden de años con uso continuo con los catalizadores del sistema comercial y el aparato reformador. Además del metano, se pueden utilizar diversas materias primas de hidrocarburos pesados con catalizadores adecuados y pre-reformados adicionales, ya que las moléculas de cadena más larga como los combustibles tienen la tendencia a formar carbono en los puntos calientes del catalizador a base de Ni. La formación de amoníaco y otras especies menores también pueden ser problemáticas. Para la producción de hidrógeno a pequeña escala, adoptar tecnologías de procesos industriales bien entendidos y reducir la escala se presenta como un desafío único, como la optimización de la vida útil del catalizador y el diseño del reformador. En los últimos años, se han publicado estudios detallados de reformadores a pequeña escala para la producción de hidrógeno. A diferencia de los reformadores a gran escala, se espera que los reformadores a pequeña escala experimenten transitorios significativos en el funcionamiento normal. El encendido y apagado frecuente de los reformadores puede degradar el catalizador y el aparato, reduciendo la vida útil y el rendimiento del sistema. Los sistemas de reformado se han adaptado para las aplicaciones móviles, incluidas varias versiones para autobuses y vehículos con pilas de combustible.

En la industria del reformado se utiliza un conjunto de términos y un lenguaje algo estándar. El lenguaje típico incluye la velocidad del flujo en términos de velocidad espacial, términos estequiométricos como la relación oxígeno-carbono (O_2/C) y la relación S/C , y términos de salida y análisis como conversión, selectividad y rendimiento. La velocidad de flujo se normaliza típicamente a un parámetro de tiempo de residencia inverso conocido como velocidad espacial, que se puede distinguir además para indicar especies gaseosas o especies líquidas equivalentes, si corresponde. La velocidad espacial es un término cuasidimensional que se define como el caudal volumétrico del reactor dividido por el volumen del reactor. Las unidades son de tiempo inverso, de modo que a medida que aumenta el caudal, también lo hace la velocidad espacial. Las unidades se pueden hacer en cualquier unidad de tiempo, pero la velocidad espacial horaria se usa comúnmente. Para la velocidad espacial del gas, la temperatura y la presión de las especies pueden cambiar el caudal volumétrico en cualquier lugar del reactor; por tanto, a menudo se utilizan las condiciones de entrada al reactor sin reaccionar. La temperatura y la presión estándar también se pueden utilizar para la normalización. La relación S/C a menudo puede cambiar, pero como la corriente de combustible es a menudo el único reactivo que suministra energía, la velocidad espacial puede eliminar la dependencia de vapor a carbono indicando solo el caudal volumétrico del combustible y no el flujo de agua o vapor. Para combustibles que son líquidos a temperatura y presión estándar, se pueden usar velocidades espaciales de líquido aunque los reactivos se vaporizan y ciertamente no reaccionan en fase líquida. Una denotación de LHSV-M representaría una velocidad espacial horaria líquida del metanol, mientras que la velocidad espacial horaria líquida (LHSV) podría ser metanol o una premezcla de metanol y agua. GHSV también podría usarse para representar este flujo como velocidad espacial horaria de gas en condiciones de entrada y S/C especificadas. GHSV-MSTP significaría la velocidad espacial horaria del gas del metano a temperatura y presión estándar, mientras que GHSV podría significar cualquiera o todos los reactivos en una condición de entrada estándar u otra determinada. Otro problema con todos los términos de velocidad espacial es la definición del volumen del reactor. Aquellos en la industria generalmente prefieren indicar el tubo completo, incluidas las ubicaciones vacías, ya que indica la longitud y el volumen reales requeridos por el reactor, mientras que aquellos en estudios académicos generalmente solo incluirán el volumen desplazado por el catalizador porque la carcasa típica del reactor de investigación no está llena a su máxima capacidad con el catalizador. Aquellos que reporten valores de flujo en velocidad

espacial deben tener cuidado de incluir una descripción completa de sus valores para evitar ambigüedad o mala traducción de los valores [4].

La relación O_2/C y la relación S/C son parámetros que se utilizan para describir la estequiometría en los procesos de reformado. Los valores de los informes deben definir claramente la nomenclatura de la relación O_2/C , especialmente cuando se usa aire como oxidante y/o se usan combustibles con oxígeno contenido en el mismo (es decir, alcoholes). La relación S/C y la estequiometría también pueden confundirse potencialmente en la relación O_2/C . Normalmente, el oxígeno unido a los compuestos no se contará en la relación O_2/C , y el oxígeno se contará en su forma de O_2 unido y no como un radical de oxígeno. Al usar alcoholes, es útil tener en cuenta la relación oxígeno-alcohol (es decir, oxígeno a metanol [$O_2:CH_3OH$]) en lugar de solo O_2/C para evitar errores de traducción. Las salidas de los reactores de reformado pueden ser igualmente ambiguas y muchas mediciones de salida pueden incluir todas o especies seleccionadas. La nomenclatura de salida típica incluye la conversión, selectividad y rendimiento. Estas salidas también deben definirse cuidadosamente para un sistema, ya que el usuario puede definir algunas salidas y la mayoría son específicas para un determinado reactivo o un determinado producto. La conversión se define como el reactivo consumido dividido por el reactivo alimentado (ecuación 4). La conversión se da típicamente en porcentaje y solo indica cuánto reactivo se consumió:

$$Conversión = \frac{Reactivo consumido}{Reactivo alimentado} \quad (4)$$

Para un sistema de vía única, esto da una idea del consumo de combustible y la progresión de los reactivos. Sin embargo, no da ninguna indicación del producto producido. Ésta es una distinción importante porque en los sistemas de reformado, el producto hidrógeno es típicamente lo que se desea. Por tanto, aunque la conversión puede ser alta, la producción de hidrógeno podría ser inexistente, especialmente con los sistemas de reformado de POX o ATR que emplean una etapa de oxidación. Por ejemplo, la combustión completa implica una conversión completa pero no de producción de hidrógeno. La selectividad tiene al menos dos posibles definiciones. Estas se muestran a continuación (ecuaciones 5 y 6):

$$Selectividad = \frac{Producto producido deseado}{Producto producido no deseado} \quad (5)$$

$$Selectividad = \frac{Producto producido deseado}{Reactivo consumido} \times SF \quad (6)$$

donde SF es el factor estequiométrico y se usa para normalizar la selectividad al 100%. El rendimiento que se muestra a continuación (ecuación 7) también utiliza un SF similar:

$$Rendimiento = \frac{Producto producido deseado}{Reactivo alimentado} \times SF \quad (7)$$

La velocidad espacial describe la capacidad de procesamiento de combustible y el volumen del reactor, pero es insuficiente para cuantificar las propiedades del reactor. Por inadecuados que sean, los reactores a menudo se comparan utilizando la velocidad espacial como medida. Muchos investigadores hablan de un punto de quiebre en la velocidad espacial donde el reactor comienza a separarse del 100% o antes del porcentaje definido de conversión o rendimiento. Si bien esto es útil para conocer los límites de desempeño, el comportamiento de primer orden del reactor no es capturado por dicha caracterización, por tanto el rendimiento puede variar mucho para los reactores que tienen la misma velocidad espacial. Una mejor medida es utilizar la constante de tiempo característica, que factoriza la información adicional como las condiciones geométricas, las características de transferencia de calor y masa, y la condición de flujo y

describe el rendimiento directamente del tiempo de residencia. Además, las propiedades cinéticas químicas son capturadas indirectamente por el coeficiente de velocidad de reacción en la distribución del tiempo de residencia (RTD). Esto es especialmente importante al describir los reformadores de vapor, ya que sus prestaciones dependen de las características de la transferencia de calor. Dado que el tiempo característico incorpora el efecto geométrico y la cinética química, es más descriptivo que usar la velocidad espacial. El tiempo característico es una modificación del RTD. El proceso de reformado general basado en la conversión de combustible se puede simplificar a una reacción de primer orden. Tomando el reformado del metanol como ejemplo, utilizando el mecanismo de Arrhenius, el coeficiente de velocidad de reacción se puede expresar como se muestra en la ecuación (8):

$$k(T) = Ae^{E_a/RT} \quad (8)$$

Siguiendo la formulación de Fogler de un modelo de segregación para reactores de lecho compacto, al conocer la función RTD del reactor, $E(t)$ y el coeficiente de velocidad de reacción de la ecuación (8), la conversión teórica se muestra a continuación:

$$\bar{X} = 1 - \int_0^{\infty} e^{-k(T)t} E(t) dt \quad (9)$$

Suponiendo que el RTD de un reactor de flujo pistón (PFR) ideal funciona como una función de Dirac, $E(t) = \delta(t - t_r)$, con un tiempo de residencia idéntico t_r para cada molécula en el reactor, y sustituido en la ecuación (9), obtenemos la siguiente relación (10):

$$\bar{X} = 1 - e^{-k(T)t_r} = 1 - e^{-\frac{t_r}{\tau}} \quad (10)$$

El tiempo característico de primer orden, τ , representa el tiempo necesario para convertir el 63,2% del combustible o producir el 63,2% del posible producto deseado en un reactor en particular. Como en todos los sistemas de primer orden después de cinco constantes de tiempo, el reactor debería producir una conversión o rendimiento cercano al 100% y esta caracterización captura este comportamiento. A diferencia de la velocidad espacial, el tiempo característico es descriptivo del rendimiento real y tiene en cuenta el tamaño de partícula del catalizador, las condiciones de flujo y otras mejoras pasivas como deflectores y ondas acústicas. Como el tiempo característico se basa en el rendimiento de conversión, los reactores con el mismo tiempo característico tendrán el mismo rendimiento, independientemente de la temperatura, geometría, catalizador, presión, etc. En otras palabras, dado el tiempo característico requerido, hay múltiples formas de optimizar el diseño del reactor [4].

Al introducir un catalizador en la reacción, se producen nuevas vías y una aceleración de la reacción. Un catalizador ideal no se consumiría, pero en la práctica, los catalizadores sufren cambios físicos y químicos. Hay tres modos de acción del catalizador: actividad, selectividad y estabilidad (o comportamiento ante la degradación). La actividad es una medida de la rapidez con la que avanza la reacción en presencia del catalizador. Está influenciada por la temperatura, la concentración de las especies químicas, la presión, el tiempo de residencia y otros factores. En el reformado, los mecanismos limitantes son la transferencia de calor y masa, y la cinética química. Están completamente acoplados entre sí, y mejorar el control de la temperatura del catalizador ayudando a mejorar la actividad del catalizador y el rendimiento general. La selectividad del catalizador es la medida del producto deseable con respecto a la cantidad reaccionada de materia prima. La selectividad realista es a menudo menos que la ideal debido a reacciones secundarias que crean subproductos indeseables que reducen las eficiencias. Se necesitan etapas adicionales de limpieza o eliminación para garantizar la

pureza del flujo de salida. En el reformado, el CO no es deseable porque puede envenenar el electrodo de por ejemplo una celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC). La formación de carbono o coque también puede degradar el catalizador, que es el tercer modo de acción de los catalizadores. Los catalizadores ayudan a introducir nuevas vías para reducir la energía de activación requerida para reformar un hidrocarburo, siempre que el catalizador esté activo al tener suficiente temperatura. El reformado es típicamente un proceso endotérmico; por tanto, los mecanismos limitantes son la transferencia de calor y masa. Cuando un hidrocarburo encuentra un sitio activo en un catalizador, rompe los enlaces químicos y vuelve a combinarse, consume calor y reduce así la temperatura del catalizador y del combustible en el proceso. Se debe agregar calor al sistema para asegurar una alta actividad del catalizador para mantener la operación. Si el catalizador es muy activo, el reformado continúa avanzando siempre que el combustible pueda encontrar un sitio activo en el catalizador. La estructura porosa del catalizador permite que el combustible se difunda en el catalizador. Después de que los reactivos se difunden en el catalizador y se reforman, los productos necesitan difundirse fuera del catalizador para permitir que el sitio activo vuelva a reformar el siguiente reactivo. La degradación del catalizador es un problema importante en la reforma catalítica. La estabilidad química, térmica y mecánica del catalizador determina la vida operativa del reactor. La desulfuración suele ser necesaria con la mayoría de los combustibles fósiles líquidos. Se debe tener cuidado al controlar la temperatura debido a la mala propiedad de transferencia de calor del catalizador o del lecho de catalizador. Un catalizador a base de Ni es el utilizado a menudo en los reformadores de alta temperatura porque es barato, activo a temperatura elevada y estable. Por otro lado, los catalizadores basados en Cu no pueden operar a alta temperatura pero tienen una alta selectividad hacia el hidrógeno. Se debe tener cuidado al utilizar un catalizador a base de Cu con una reacción exotérmica para asegurar la integridad del catalizador. Además, otras condiciones operativas como $S:C$ y $O_2:C$, cuando corresponda, deben controlarse para minimizar la formación de carbono. Los dos tipos generales de sustratos de catalizador son en forma de pellets y estructuras monolíticas. La elección del catalizador depende de la materia prima utilizada. Hay una amplia selección de formulaciones de catalizadores para reformar combustibles de hidrocarburos y muchas más están en desarrollo. En general, los catalizadores monolíticos producen menos caída de presión que los en forma de pellets. Una pequeña cantidad de material catalizador se recubre por lavado sobre un sustrato monolítico para formar el catalizador monolítico. Los de pellets suelen ser estructuras de alúmina porosas con sitios abiertos para el catalizador. La ventaja del catalizador en forma de pellets sobre el catalizador monolítico es su resistencia al envenenamiento y a las grandes cantidades de superficie interna. El catalizador de reformado se basa normalmente en níquel/óxido de níquel o compuestos de cobalto. Requieren alta temperatura para volverse activos y generalmente son adecuados para el reformado de hidrocarburos de orden superior. Los hidrocarburos más ligeros, como el metanol, pueden reformarse utilizando catalizadores de desplazamiento de temperatura media (MTS) basados en cobre. Muchas de estas formulaciones utilizadas para el reformado de metanol y etanol se han utilizado como catalizadores de la reacción de desplazamiento de agua-gas para la industria del reformado del gas natural debido a su alta selectividad hacia el hidrógeno y el CO_2 . El sistema catalizador de cobre (Cu) en presencia de óxido de zinc (ZnO) soportado por alúmina (Al_2O_3), derivado de los catalizadores industriales, es el más popular. Se han propuesto otros catalizadores, pero el de $Cu/ZnO/Al_2O_3$ sigue siendo el de más interés. El catalizador de baja temperatura permite un intercambiador de calor menos complejo y es potencialmente compatible con aplicaciones de pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) o PEMFC. Otra ventaja del reformado a baja temperatura es el bajo nivel de formación de CO . La alta temperatura permite que la reacción inversa de desplazamiento

agua-gas consume hidrógeno incluso si el catalizador tiene una alta selectividad para el CO_2 sobre el CO . En los reformadores de vapor de alta temperatura se utilizan otros catalizadores de metales preciosos costosos. Rh, Ru, Pt, Pd y Re soportados por estructuras de espinela de alúmina porosa o alúmina de magnesio son muy activos a temperatura elevada. El desarrollo actual de catalizadores está apuntando al objetivo de mejorar la selectividad y la resistencia a la degradación mediante la incorporación de varios óxidos y compuestos, así como técnicas de micromecanizado en la fabricación [4].

Actualmente existen tres métodos principales para transformar los combustibles de hidrocarburos en un gas rico en hidrógeno. Estos son el reformado con vapor (SR), el reformado por oxidación parcial (POX) y el reformado autotérmico (ATR). La figura 29 muestra una representación gráfica de cada proceso.

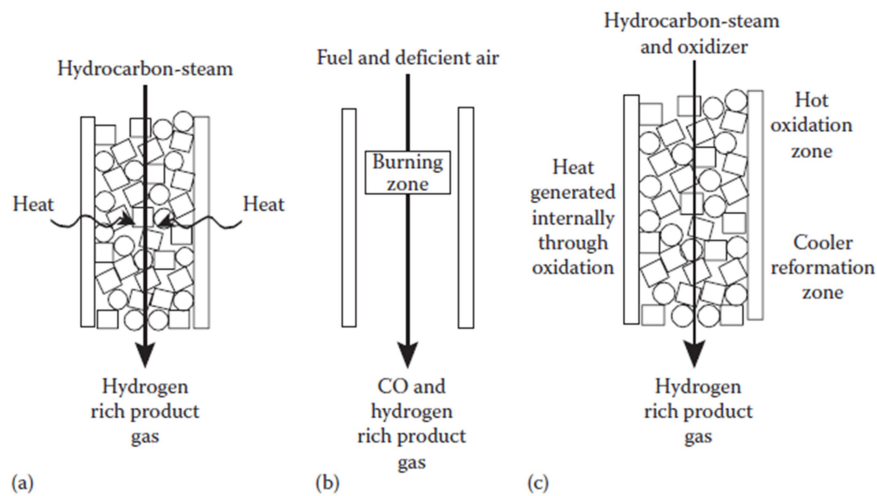
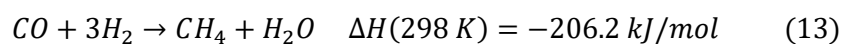
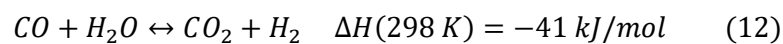
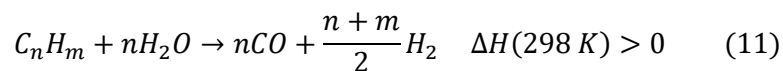


Figura 29 – Representación gráfica de: a) SR; b) POX; c) ATR [4].

El SR es el método más utilizado para reformar hidrocarburos en plantas de producción de hidrógeno a gran escala. En la figura 30 se muestra un esquema típico de reformador. Este sistema se combinaría con dispositivos de limpieza y desplazamiento de agua-gas significativamente complejos, así como con intercambiadores de calor y precalentadores. Se utilizan catalizadores específicos dependiendo de la materia prima de hidrocarburo. Los pasos generales de SR se describen como descomposición del combustible y reacción de desplazamiento de agua-gas y, a veces, van seguidos de metanización como se muestra en las ecuaciones (11, 12 y 13). Todas estas reacciones pueden ocurrir en la misma ubicación física, o pueden separarse en reactores individuales con diferentes catalizadores para promover una reacción u otra. La temperatura más alta generalmente acelera las etapas que limitan la velocidad de descomposición del combustible pero una temperatura más alta promueve típicamente la producción de CO y CH_4 . Por lo tanto, es típico tener múltiples reactores en serie, cada uno operando a una temperatura diferente con una pureza de hidrógeno creciente a medida que el gas avanza por la planta.



Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Con los hidrocarburos pesados, a menudo se producen especies intermedias y radicales que potencialmente tienen dificultades de formación de carbono o coque.

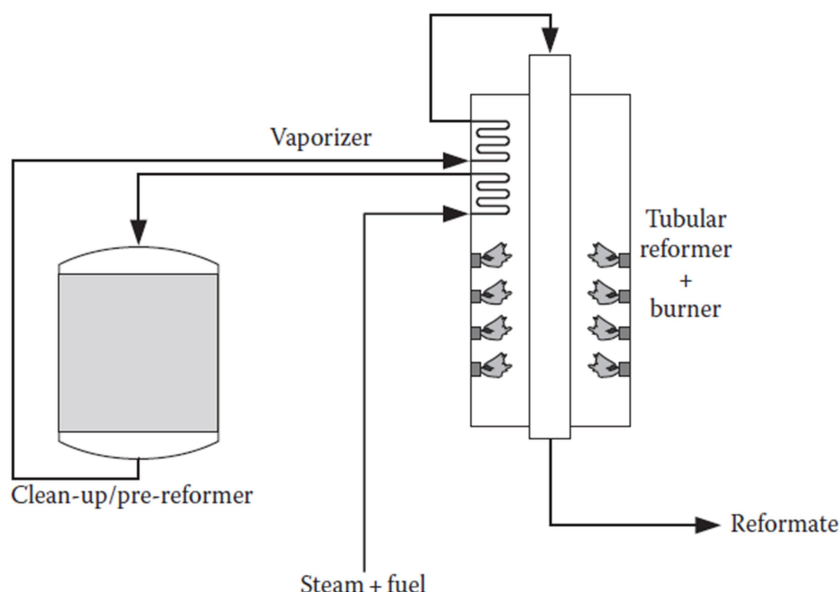
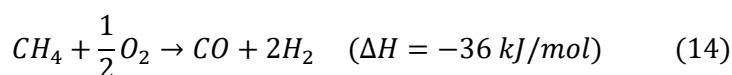


Figura 30 – Esquema de un típico reformador de vapor [4].

La oxidación parcial (POX) es una alternativa al SR y generalmente se emplea con hidrocarburos pesados o si se dispone de oxígeno puro. Con una concentración de producto más baja de hidrógeno, este proceso sacrifica cierta eficiencia en relación con el SR, pero ofrece una respuesta dinámica rápida y compacidad. Desafortunadamente, este proceso es susceptible de formación de coque y debe realizarse a altas temperaturas. La POX se puede realizar con o sin catalizador, pero el uso de un catalizador permite una temperatura de reacción más baja. La POX del metano se describe mediante la reacción química que se muestra a continuación (ecuación 14):



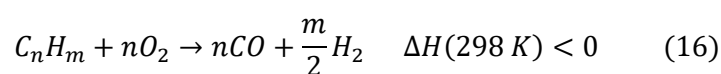
Si se aumenta la relación oxígeno-combustible, la reacción se vuelve aún más exotérmica, como muestra la ecuación (15):



Estas ecuaciones (14 y 15) ilustran cómo la cantidad de calor generado a partir de la POX del metano se puede aumentar rápidamente de -36 a -319 kJ/mol simplemente aumentando la cantidad de oxígeno en la reacción, es decir, aumentando el caudal de aire y quemando combustible adicional. Por tanto, es posible reducir los tiempos de puesta en marcha del reformador aumentando rápidamente la temperatura; eso se logra aumentando la relación aire(oxidante)-combustible. El tiempo de respuesta rápido del reformador de la POX se inhibe típicamente por la baja concentración de hidrógeno y los altos niveles de CO que resultan. Esto implica un retraso en el tiempo de respuesta del hidrógeno debido al desplazamiento de agua-gas potencialmente necesario y otros sistemas de limpieza implementados para limpiar los altos niveles de CO que resultan del reformador de la POX. La POX y la oxidación parcial catalítica (CPO o CPOX) es similar a un proceso de combustión. Con catalizador, la CPOX se puede realizar a una

temperatura más baja. Sin catalizador, la POX se lleva a cabo típicamente a 1300-1500 °C para asegurar una conversión completa. En comparación con el SR, la CPOX tiene la ventaja de un tiempo de inicio corto debido a la rápida naturaleza exotérmica de la reacción. Por otro lado, la naturaleza exotérmica de la reacción y la limitación de la transferencia de calor dentro del catalizador hacen que sea difícil controlar la temperatura del catalizador y la composición del reformado. Los puntos calientes locales pueden sobrecalentar y sinterizar el catalizador si está presente. La corriente de producto está influenciada por las condiciones del proceso. La temperatura, la presión y la relación O_2/C son algunas de las variables del proceso. Por ejemplo, el aumento de la presión del reformador reducirá el rendimiento de hidrógeno en la POX. Un reformador POX o CPOX es comparativamente compacto porque no requiere calentamiento externo para sostener la reacción y reduce la energía requerida para vaporizar el combustible, pero es relativamente menos eficiente que el SR y el ATR [4].

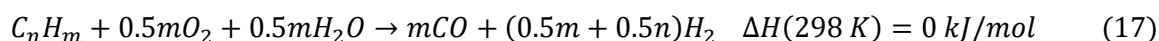
Una ecuación general para la POX se muestra en la ecuación (16):



Las POX y CPOX tienen sistemas de reacción complejos. La reacción produce varias especies intermedias y radicales que disminuyen la pureza de la corriente de salida. También son potencialmente precursores de coque que provocan la desactivación del catalizador para catalizadores de metales preciosos y no preciosos. En estos sistemas se han utilizado oxígeno y aire puros como oxidantes. Sin embargo, el efecto de los gases inertes como el nitrógeno en el proceso POX puede reducir la eficiencia del reformador al reducir la concentración de hidrógeno de la corriente de salida. En general, aparte de la relación O_2/C , no hay control sobre las especies químicas en las POX o CPOX. En POX o CPOX, el CO es uno de los productos del flujo de reformado. Esto es especialmente problemático para las aplicaciones de pilas de combustible de baja temperatura porque la alta concentración de CO envenena el electrodo. Para la eliminación del CO se puede utilizar un reactor de oxidación de CO adicional, un reactor de desplazamiento de agua-gas o un reactor de oxidación preferencial (PROX). Por otro lado, con las pilas de combustible de alta temperatura, la pila de combustible de óxido sólido (SOFC) se puede utilizar CO como fuente de combustible y es menos sensible a las impurezas. Además, la temperatura de funcionamiento de las SOFC está cerca de los 800 °C, que es la temperatura típica de la corriente de reformado de POX. Esto hace que POX y SOFC sean una buena combinación para la integración de sistemas de potencia de pila de combustible. Cabe señalar que normalmente no es económico utilizar oxígeno puro como oxidante; por tanto, se utiliza aire. El reformado autotérmico (ATR) es esencialmente una combinación entre SR y CPOX. Esto se hace poniendo las dos reacciones de reformado en estrecho contacto térmico o colocándolas en un solo reactor catalítico. El reactor catalítico único es el medio más eficaz de transferencia de calor. El ATR tiene ventajas tanto del SR como de la POX porque tiene una concentración de producto de hidrógeno potencialmente alta y una respuesta adecuada a cargas dinámicas. Idealmente, el calor generado por la reacción exotérmica de POX se utiliza para un arranque rápido y para suministrar el calor necesario para la reacción endotérmica del SR durante la operación. Una vez que el reactor está a la temperatura de funcionamiento, el combustible, el vapor y el aire se introducen en el reactor en la misma etapa. Los reactivos se encienden y forman los productos ideales de hidrógeno y dióxido de carbono. Se ha encontrado que con los catalizadores basados en metales nobles, el ATR generalmente sigue las concentraciones de equilibrio en el gas de salida según la temperatura de reacción. Con una temperatura más alta debido a la etapa de oxidación, el ATR también es capaz de reformar múltiples combustibles, una característica necesaria si se reforman materias primas de hidrocarburos alternativos. Los combustibles líquidos como el metanol

producido a partir de carbón o biomasa pueden contener hidrocarburos más pesados. Por ejemplo, en una planta de celulosa bajo investigación para la producción de hidrógeno a partir de desechos, se encontró que existían pequeñas cantidades de pinenos en el combustible de metanol utilizado. En los sistemas SR, los pinenos y otros compuestos tienden a ocupar cualquier sitio del catalizador hasta que reaccionan. Las temperaturas más altas y la oxidación encontradas en ATR pueden permitir un tratamiento más rápido de los niveles traza de hidrocarburos más pesados. Aunque los pinenos son relativamente pequeños en cantidad (aproximadamente una décima parte de un porcentaje volumétrico para este combustible), su efecto sobre el catalizador puede ser significativo. Estudios similares encontraron que trazas de aceites más pesados que se encuentran con el metanol derivado del carbón tuvieron efectos similares en SR pero podrían tratarse aceptablemente en ATR.

El ATR es similar al SR con una etapa CPOX adicional. Estas etapas exotérmicas son rápidas y el calor resultante se puede utilizar para mantener las etapas del SR; por lo tanto, el ATR se denomina autotérmico o térmico neutro. La ecuación para el ATR típica de un hidrocarburo se muestra en la ecuación (17):



La cantidad de calor generado en la reacción está directamente relacionada con el oxígeno disponible en el combustible. Si se usa la mezcla de combustible de estequiometría adecuada, resultará en una condición termoneutral. Sin embargo, en un reactor típico, la pérdida de calor debido a la conducción es inevitable. Es necesario permitir oxígeno adicional para tener en cuenta esta pérdida de calor. La relación O_2 / C , o O_2/C , es un parámetro importante en el ATR. Se ha encontrado que $O_2/C = [0.2, 0.3]$ es óptima utilizando un catalizador a base de Cu . Relaciones más altas de O_2/C reducen la cantidad de hidrógeno en la corriente de salida y aumentan la temperatura dentro del reactor, mientras que las relaciones más bajas de O_2/C resultarán en una baja conversión debido a la insuficiencia de calor [4].

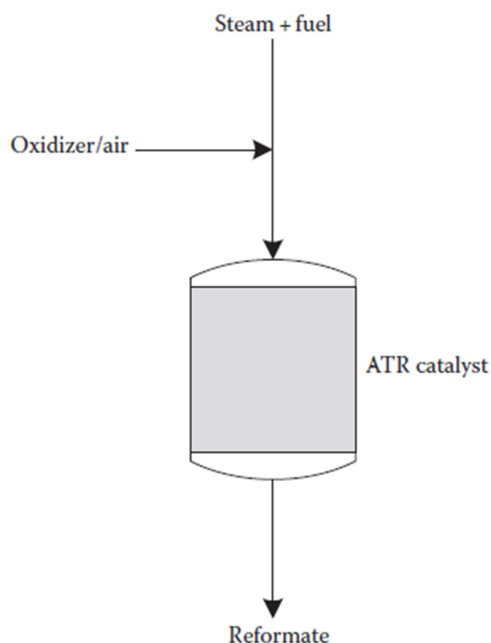
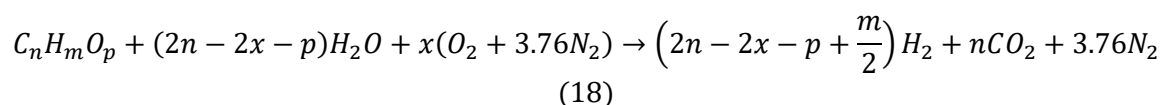


Figura 31 – Esquema típico de un reformador autotérmico [4].

En un diseño de procesador de combustible pequeño, un reactor de ATR es compacto y tiene una mayor eficiencia de calor y energía en comparación con un reactor de reformado de vapor. Un esquema típico del reactor ATR se encuentra en la figura 31. Las reacciones exotérmicas tienen lugar en la superficie del catalizador; por tanto, ayudan a acortar el tiempo de calentamiento del reactor. Sin embargo, normalmente se utiliza aire para alimentar el reformador autotérmico; por tanto, la dilución de nitrógeno reducirá la eficiencia térmica y la concentración de hidrógeno en la corriente de salida del reformado. Se ha estudiado la función de arranque rápido para su uso potencial en vehículos de pila de combustible. EL ATR también sufre limitaciones de transferencia de masa y calor como en el SR, pero de una manera diferente. La velocidad de la reacción exotérmica que se produce en la superficie del catalizador depende de la velocidad de transferencia de masa de los reactivos hacia y desde los sitios del catalizador activo. En el caso de reformar metanol en un catalizador a base de Cu , la velocidad de reacción exotérmica es de al menos dos órdenes de magnitud más rápida que la reacción endotérmica, el calor generado se localiza y se crea un punto caliente por las limitaciones de transferencia de calor del catalizador. Esto es común en la combustión catalítica y a menudo degrada el catalizador por medio de sinterización. Sin embargo, un ATR bien diseñado puede aprovechar la reacción exotérmica para superar la limitación de transferencia de calor de la etapa de SR. Esto reduce el tamaño del reformador general mientras se mantiene una alta concentración de H_2 . Además, la relación no lineal entre la velocidad de reacción y la temperatura del catalizador tiene una transición aguda conocida como temperatura de apagado. Operar por debajo de la temperatura de apagado resultará en la extinción del proceso de combustión porque no puede sostenerse la reacción. La temperatura de apagado tiene las siguientes implicaciones. Primero, la selección de una relación O_2/C adecuada se basa tanto en la estequiometría como en el diseño del reactor. No solo se necesita suficiente oxígeno para mantener la reacción, sino que debe tener un exceso de oxidante para compensar la pérdida de calor por el diseño del reactor. El equilibrio entre las relaciones S/C y O_2/C para una selección de catalizador específico puede ser difícil. En segundo lugar, si la pérdida de calor es significativa, el exceso de oxígeno necesario para mantener la reacción sinterizará potencialmente el catalizador al sobrecalentarse lejos del disipador de calor. Una mala transferencia de calor del catalizador creará grandes gradientes de temperatura, degradando (y posiblemente destruyendo) el catalizador. Se han estudiado varios reactores de reformado de metanol autotérmico. La gasolina y los hidrocarburos pesados generalmente son considerados para que el ATR produzca hidrógeno para celdas de combustible. Las ventajas de la gasolina son su existente infraestructura y su alta densidad energética. Sin embargo, el uso de gasolina u otros productos del petróleo no resolverá el problema a largo plazo de la dependencia de los combustibles fósiles. Para los cálculos teóricos, la temperatura óptima para transformar la gasolina en hidrógeno es de unos 400 °C. Sin embargo, en otros estudios de ATR de gasolina y diésel, se han utilizado temperaturas de 600 a 800 °C. Las altas temperaturas requieren materiales costosos y tiempos de puesta en marcha más largos para los sistemas de reformado a escala de los automóviles. Las altas temperaturas requeridas para el ATR de gasolina y otros hidrocarburos pesados los hacen menos que óptimos para aplicaciones automotrices. Aunque la mayor parte del trabajo se realiza en el ATR con hidrocarburos pesados, centrarse en los alcoholes producidos de forma renovable proporciona una comprensión básica del proceso. La forma general de la reacción ATR de un combustible de alcohol utilizando aire como oxidante, asumiendo la conversión completa de los reactivos, se muestra en la ecuación (18):



donde $(2n - 2x - p)$ representa la cantidad mínima de agua requerida en la reacción, y x representa la relación aire-combustible. La relación aire-combustible y O_2/C están relacionados por un factor de n , el número de átomos de carbono en el combustible. El calor de reacción depende del O_2/C y S/C . Tenga en cuenta que $(2n - 2x - p)$ es la cantidad mínima de agua requerida para la reacción y la relación S/C en aplicaciones prácticas es típicamente mucho mayor para inhibir la formación de coque.

El metanol es un combustible muy atractivo para la producción de hidrógeno. Como el hidrógeno, el metanol se puede producir a partir de múltiples materias primas. Idealmente, el metanol se produciría de forma renovable, pero también se puede producir a partir de los abundantes recursos de carbón y gas natural. Debido a que es un combustible oxigenado, requiere temperaturas de funcionamiento más bajas para un reformado eficaz. El etanol y los alcoholes superiores tienen cadenas de carbono más largas (dos o más átomos de carbono) y, por lo tanto, requieren temperaturas más altas y más energía para su reformado. El metanol se puede reformar a temperaturas relativamente bajas, alrededor de 250 °C. Mediante un ATR, las conversiones superiores al 90% son posibles a temperaturas justo por encima de 250 °C. Basándose en el equilibrio termodinámico, cuanto menor es la temperatura de reacción, menor es la concentración de CO que se puede alcanzar. Esto se traduce en menos limpieza del reformado y, por lo tanto, un sistema de procesamiento de combustible más pequeño y menos complicado. Las temperaturas más bajas también significan que se requiere menos energía para calentar el sistema de reformado a la temperatura de funcionamiento, por lo que son posibles tiempos de arranque más cortos. También significa que el reformador se puede fabricar a partir de una mayor variedad de materiales, lo que reduce potencialmente los costes de fabricación. Además de la facilidad de reformado, el metanol se puede producir de forma renovable mediante la gasificación de biomasa o a partir de recursos de carbón. Las diferentes materias primas de metanol dan como resultado diferentes purezas de metanol. Por ejemplo, el metanol derivado del carbón puede incluir hidrocarburos pesados como impurezas. Afortunadamente, el ATR es un método probado para reformar hidrocarburos pesados y debería poder hacer frente a diferentes purezas de combustible, dependiendo de la materia prima [4].

El calor de reacción indica si una reacción es exotérmica (liberación de energía) o endotérmica (que requiere energía) y se define como el calor de formación de los productos menos el calor de formación de los reactivos. Dado que el calor de formación para los reactivos y productos de oxígeno, nitrógeno e hidrógeno es cero, el calor de reacción para el metanol ATR se simplifica como se muestra en la ecuación (19):

$$\Delta H_r = \Delta H_f(CO_2) - (1 - 2x)\Delta H_f(H_2O(l)) - \Delta H_f(\text{combustible}(l)) \quad (19)$$

Al evaluar el calor de reacción en función de O_2/C , x , es posible encontrar x_0 , el punto termoneutral que produce un cambio de entalpía neto de cero. Graficando por ejemplo el calor de reacción del metanol como función de x , desde $x = 0$ (SR) a $x = 1.5$ (combustión completa), y asumiendo una reacción ideal, se obtiene la figura 32. La estequiometría de la reacción es simplemente un $O_2/C = x$ y $S/C = 1 - 2x$, hasta que $x > 0.5$. En este punto, el agua ya no se consume en la reacción, sino que se produce como producto de la combustión. Es fácil identificar que el punto termoneutral ocurre en $x_0 = 0.230$. La eficiencia de un proceso de reformado se define como el valor calorífico más bajo del hidrógeno producido dividido por el poder calorífico más bajo del combustible consumido como se muestra en la ecuación (20):

$$\eta = \frac{LHV H_{2,salida}}{LHV \text{ combustible}_{entrada}} \quad (20)$$

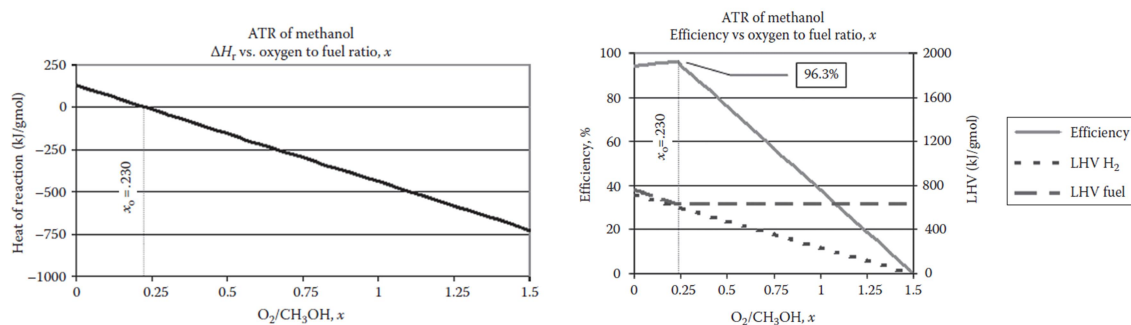


Figura 32 - ATR de metanol, calor de reacción frente a O_2/C ; eficiencia frente a O_2/C [4].

Una evaluación adicional de este modelo simple revela que la eficiencia máxima de ATR del metanol ocurre en el punto termoneutral, como se ve en la figura 32. La eficiencia máxima de ATR del metanol en el punto termoneutral $x_0 = 0.230$ es del 96,3%, que es una de las eficiencias teóricas más altas del ATR de varios combustibles de hidrocarburos. Por lo tanto, parece más deseable operar lo más cerca posible del punto termoneutral si la eficiencia es una prioridad. Es importante señalar que por debajo del punto termoneutral ($x < x_0 = 0.230$), la reacción es endotérmica y, por lo tanto, requiere una entrada de calor. Se supone que esta entrada de calor se obtiene mediante la combustión de combustible adicional. Además, la cantidad de energía requerida para calentar los reactivos no se incluye en esta eficiencia. La cantidad de agua en exceso en la reacción juega un papel importante en la cantidad de calor requerida para aumentar la temperatura de los reactivos. También es posible utilizar el calor residual de la celda de combustible, lo que aumentaría de manera efectiva la eficiencia a menores relaciones O_2/C , moviendo el equilibrio hacia una reacción SR.

Para maximizar el beneficio general del hidrógeno, se desean fuentes de energía renovable como materia prima. El metanol, aunque actualmente no se deriva de fuentes renovables sino del gas natural, tiene el potencial de poder obtenerse de fuentes renovables. El metanol es una opción atractiva por muchas razones, incluida la base de la relación carbono-hidrógeno, las energías de arranque y operación del procesador de combustible, la disponibilidad de fuentes bio-renovables y la complejidad general del sistema. Se ha considerado como una de las posibles materias primas para las pilas de combustible de hidrógeno, ya que puede almacenarse y transportarse en forma líquida utilizando la infraestructura y la tecnología energéticas existentes con solo una ligera modificación. El metanol se puede reformar a temperaturas relativamente bajas en comparación con otros combustibles, y el mecanismo de reacción para la formación de carbono es menos activo, lo que ayuda a prolongar la vida útil del catalizador. El etanol es otro combustible candidato prometedor basado en su potencial para tener una huella de carbono neutral. Aunque hay mucho debate en torno a la neutralidad real del carbono del combustible, el etanol se puede producir mediante la fermentación de biomasa o materiales de residuos orgánicos de agroindustrias, residuos forestales y residuos sólidos urbanos. El bioetanol es reconocido por las industrias del automóvil como un combustible alternativo con una infraestructura casi establecida. El hidrógeno del etanol también se considera potencialmente beneficioso.

La conversión de combustible y el rendimiento de hidrógeno están limitados por la presencia de los mecanismos físicos. La transferencia de calor y masa y la cinética química son los principales mecanismos limitantes del reformado. Un reformador de vapor convencional tiene gradientes de temperatura y concentración dentro del lecho del catalizador. Los esfuerzos para mejorar los mecanismos de limitación de los reactores pueden tener un coste significativo. La temperatura del catalizador afecta la actividad del

catalizador. El comportamiento para un catalizador del SR del metanol indica que la actividad es exponencial con la temperatura. Como los sistemas de reformado típicos son endotérmicos, la presencia de límites de actividad es una indicación de una transferencia de calor insuficiente. El aumento de la actividad a través del aumento de la temperatura también puede dañar el catalizador; por tanto, se pueden desear catalizadores resistentes de baja actividad. Por ejemplo, los catalizadores basados en Ni son típicamente más activos por encima de 800 °C. Este requisito de alta temperatura hace que un lecho de catalizador a base de Ni sea difícil de implementar para dispositivos móviles debido a los largos tiempos de puesta en marcha necesarios. Los catalizadores basados en Cu son atractivos porque son activos a aproximadamente 260 °C. Dado que el factor de eficacia del catalizador convencional es típicamente inferior al 5%, ser capaz de controlar la temperatura del lecho del catalizador puede mejorar potencialmente el rendimiento general. El SR suele estar limitada por la transferencia de masa y calor; por tanto, se utilizan catalizadores de bajo coste. La transferencia de masa incluye difusiones tanto externas como internas. La difusión del reactivo a través del lecho del catalizador sobre el catalizador se conoce como difusión externa. La difusión dentro del poro del catalizador en un sitio activo se conoce como difusión interna. Para mejorar la difusión, se puede aumentar la carga de catalizador y/o usar pellets de catalizador más pequeños. El uso de catalizadores aplastados es una práctica común, aunque esto generalmente aumenta las limitaciones en la transferencia de calor y aumenta la caída de presión. Una mayor carga de catalizador aumentará el peso del reactor, mientras que el uso de pastillas de catalizador más pequeñas aumentará la resistencia al flujo [4].

Tabla 2 – Mecanismos limitantes y sus efectos sobre la velocidad de reacción [adaptada de 4].

Tipo de limitación	Variación de la velocidad de reacción con:		
	Velocidad	Tamaño de partícula	Temperatura
Difusión externa	$U^{1/2}$	$dp^{-3/2}$	$\sim \text{Lineal}$
Difusión interna	<i>Independiente</i>	dp^{-1}	<i>Exponencial</i>
Superficie de reacción	<i>Independiente</i>	<i>Independiente</i>	<i>Exponencial</i>

El SR requiere calor externo ya que el proceso general es endotérmico. Dentro del reactor, las partículas de catalizador en forma de pellets o trituradas se empaquetan aleatoriamente con contacto punto a punto entre sí. La convección es el modo dominante de transferencia de calor dentro del reactor. Como consecuencia, existen grandes gradientes de temperatura en la región cercana a la pared del reactor. El combustible que no ha reaccionado puede pasar potencialmente por la región central, lo que reduce la conversión general de combustible. El combustible que no ha reaccionado también puede desactivar el catalizador acumulándose en los poros del catalizador bloqueando los sitios activos que causan el ensuciamiento. El uso de un reactor de radio pequeño puede mejorar la transferencia de calor a la línea central. Sin embargo, a medida que disminuye el radio del reactor, aumenta la relación en peso de reactor a catalizador y aumenta la caída de presión, lo que hace que el diseño del reactor sea ineficaz. Los gradientes de temperatura experimentales encontrados con el SR del metanol muestran que con

frecuencia se encuentran gradientes de temperatura de $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$ cerca de la pared. Este resultado implica que un catalizador podría degradarse por sinterización en la pared y, al mismo tiempo, experimentar ensuciamiento debido a la formación de especies condensadas relativamente frías en la línea central. La tabla 2 muestra los efectos generales de cada limitación y el efecto del tamaño, velocidad de partícula y la temperatura sobre la velocidad de reacción. El reformado también puede estar limitado por la degradación del catalizador. La degradación se clasifica típicamente como atrición, envenenamiento, ensuciamiento y sinterización. El desgaste se produce cuando el material catalizador se separa del sustrato y se retira del reactor. El desgaste del catalizador y del sustrato también puede conducir a restricciones físicas de flujo en el sistema del reactor. Este fenómeno es común con los ciclos frecuentes de temperatura en las carcassas metálicas, donde el coeficiente térmico de expansión y el desplazamiento resultante de la carcasa aplasta un catalizador en forma de pellets, lo que da como resultado una gran caída de presión con el tiempo. El envenenamiento ocurre en el reformado cuando una especie se une al sitio de reacción bloqueando el sitio de reacción de los reactivos. El envenenamiento puede ser reversible o no reversible y puede tener un efecto de temperatura con temperaturas más altas que inhiben el envenenamiento del catalizador. El azufre y los compuestos que contienen azufre son especialmente problemáticos para los catalizadores del reformador. La desactivación del catalizador por envenenamiento puede verse típicamente como medida de la zona activa endotérmica del catalizador a medida que progresa a través del reformador siguiendo el patrón de flujo. El zinc y especies relacionadas pueden usarse de manera sacrificada para ralentizar el efecto de envenenamiento en los reformadores. El ensuciamiento ocurre cuando el área activa de un catalizador está físicamente bloqueada por especies que se forman en la superficie externa o interna del catalizador. Cuando los poros de entrada y salida se bloquean por especies condensadas o formación de coque, el rendimiento del reformador puede caer significativamente debido a la limitación de transferencia de masa inducida. Debido a que el área interna del catalizador puede ser muy alta en el catalizador en forma de pellets, es importante mantener despejadas las áreas de los poros para evitar limitaciones de transferencia de masa. Cualquier transformación de fase gas-líquido o gas-sólido puede inducir ensuciamiento cuando el líquido o el sólido bloquea los gases reactivos para que no lleguen a la superficie de reacción. La sinterización puede ocurrir cuando el catalizador o el sustrato cambian de forma. La sinterización se debe típicamente a reacciones exotérmicas que impulsan la temperatura por encima del punto de fusión del sustrato o del material catalizador. En muchos procesos de reformado, se usa un sustrato de ceria con un metal revestido que actúa como material catalizador. La ceria típica se fundirá a $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$; por tanto, las temperaturas elevadas pueden provocar el bloqueo de los poros y la absorción del catalizador mediante la fusión del sustrato. También es importante señalar que la transformación de la fase metálica y los desplazamientos pueden ocurrir muy por debajo del punto de fusión del metal y esta transformación de fase puede cambiar la actividad y selectividad del catalizador. Una regla general es que un determinado metal se puede usar hasta $1/3$ de su temperatura o punto de fusión. La integridad estructural también puede verse comprometida en casos extremos de sinterización. La necesidad de tener reacciones rápidas con combustibles pesados complejos puede verse limitada por la capacidad del catalizador para soportar altas temperaturas y altos flujos de calor. También han propuesto algoritmos de control para controlar mejor la temperatura, pero la cuestión de controlar la temperatura del catalizador no se ha abordado por completo. Un algoritmo de control de alto nivel manipula las entradas para controlar el caudal de combustible y la potencia del calentador para un reformador dado, y los medios para llevar la potencia del calentador al catalizador están limitados por el diseño del reformador. Cabe señalar que estas premisas solo se refieren al control de estado estacionario de la temperatura del reformador y no abordan los transitorios que se encuentran con los grandes cambios de

flujo o en el arranque del reactor. La respuesta transitoria lenta es un gran obstáculo para el SR. Mientras que la mayoría de los reformadores a gran escala actuales funcionan de forma continua durante más de 12.000 h, los reformadores a pequeña escala experimentarán frecuentes transitorios en la velocidad del combustible debido a cambios en la demanda. La optimización de la geometría del reactor es un enfoque para mejorar la dinámica del reformador. Sin embargo, la geometría del reformador puede afectar las características de la transferencia de calor, impactando así en el diseño del algoritmo de control. Un mejor enfoque es diseñar tanto el algoritmo de control como el reformador en paralelo.

El uso final del hidrógeno es quizás el aspecto importante al considerar los tipos de sistemas de reformado. Por ejemplo, en las aplicaciones de combustión, las altas concentraciones de CO y el combustible no convertido no suelen ser problemáticas, pero en las aplicaciones de pilas de combustible existen requisitos importantes para la pureza del combustible. Las pilas de pilas de combustible con temperaturas de funcionamiento más bajas suelen tener requisitos más estrictos. Las impurezas en la corriente de hidrógeno envenenará lentamente el ánodo de la celda de combustible con el tiempo. La intoxicación por CO es un problema importante para PEMFC. Las pilas de celdas de combustible de alta temperatura, como las pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC) y SOFC, tienen una mayor tolerancia a las impurezas. Son capaces de reformarse internamente y utilizan CO y algunos compuestos orgánicos volátiles (COV) como combustible. Seleccionar una celda de combustible adecuada para una aplicación específica puede afectar significativamente las especificaciones técnicas del reformador.

El SR tiene la ventaja de una concentración de hidrógeno relativamente alta en el gas producto, lo que conduce a una mejor utilización por parte de una pila de combustible. Por ejemplo, para el SR de metanol, la concentración máxima de hidrógeno es del 75%. La eficiencia del proceso también es muy alta, lo que es deseable para aplicaciones de transporte. También tiene la ventaja de una alta relación S/C , lo que conduce a una baja instancia de coquización (depósitos de carbón sólido) sin tener que elevar la temperatura del reactor. Para un reformador de vapor a bordo, el calor externo necesario para la reacción endotérmica se proporciona de manera más conveniente simplemente quemando una parte del combustible. Por lo tanto, solo una fracción del combustible total usado ingresa realmente al reformador. El combustible restante se quema completamente para proporcionar la energía requerida para la reacción de SR deseada. En un reactor ideal, habría un 100% de transferencia de calor de la reacción de combustión a la reacción SR. Sin embargo, existen limitaciones para la eficiencia del proceso de transferencia de calor y esto debe tenerse en cuenta al seleccionar un método de reformado. El SR es endotérmico y, por tanto, un proceso inherentemente lento. Un reactor de SR generalmente se calienta externamente y tiene respuestas dinámicas lentas que pueden conducir a la degradación del sistema. Si la carga disminuye repentinamente y los caudales de reactivo disminuyen, el reformador se calienta y potencialmente puede sinterizar el catalizador. Alternativamente, si la carga aumenta repentinamente, el reformador no puede suministrar el hidrógeno requerido a la pila de pilas de combustible; en consecuencia, la pila de combustible extrae protones de la membrana del electrolito provocando daños irreversibles. Esto, junto con un largo tiempo de puesta en marcha, hace que el SR sea una opción menos que óptima para el reformado a bordo o el reformado in situ a pequeña escala. Sigue siendo una buena opción para la producción centralizada de hidrógeno a gran escala. Un reactor de POX puede calentarse rápidamente simplemente aumentando el caudal de oxígeno para incrementar la combustión del combustible entrante; esto resulta en una puesta en marcha rápida. Por la misma razón, está extremadamente bien equipado para manejar cargas transitorias. El reactor es mucho más pequeño y los reformadores se pueden hacer compactos. Sin embargo, la POX produce un exceso de CO y, por lo tanto, debe ir

acompañada de una limpieza adicional del gas producto. Esto aumenta el tamaño y la masa del sistema de procesamiento de combustible. El reformado de POX es una reacción exotérmica que opera a altas temperaturas generalmente por encima de 1000 °C. Debido a la ausencia de agua (una relación S/C de cero), los reactores deben operar a temperaturas significativamente más altas (1180 °C para el 2,2,4-trimetilpentano) para evitar la coquización. El diseño del sistema también debe incluir un intercambiador de calor que transfiera el exceso de calor al entorno. Pueden desarrollarse puntos calientes como resultado de una mezcla no uniforme y pueden causar la sinterización del catalizador. Más importante aún, el principal inconveniente de la POX es la baja concentración de hidrógeno en el gas producto. La adición de aire a la reacción diluye los gases del producto con nitrógeno. Por ejemplo, cuando se usa la POX para reformar metanol, la concentración teórica más alta de hidrógeno es solo del 41% (cuando se usa aire como fuente de oxígeno), en comparación con el 75% del SR. Esto afecta directamente la eficiencia de la celda de combustible PEM y, por lo tanto, disminuye la eficiencia general del sistema, una característica especialmente indeseable para aplicaciones automotrices. Una posible solución a los inconvenientes del SR y la POX es combinar los dos en el ATR. El ATR funciona idealmente en un punto termoneutral, sin consumir ni liberar energía externa. Esto le da al ATR una mayor eficiencia y concentración de hidrógeno que la POX y, al mismo tiempo, una mejor respuesta dinámica que el SR y la flexibilidad para acomodar múltiples combustibles. Es posible un arranque rápido debido a la capacidad de producir calor dentro del lecho de catalizador en lugar de transferir calor desde el entorno. Los puntos calientes se reducen debido a la adición de vapor en la reacción de reformado. Esta integración térmica reduce el potencial de aumento de temperatura causado por la POX del combustible y, por lo tanto, reduce el potencial de sinterización del catalizador. El ATR tiene un gran potencial en aplicaciones que requieren un reactor compacto y ligero capaz de reformar varios combustibles. Estos criterios se ajustan a las necesidades de la industria automotriz, ya sea para el reformado a bordo o in situ, y por lo tanto, el ATR debe considerarse para aplicaciones de transporte. El ATR puede proporcionar una respuesta rápida a la demanda de hidrógeno con tiempos de arranque cortos, alta eficiencia y flexibilidad de combustible. Cabe señalar que la mezcla de reactivos es una consideración importante para el ATR. Los posibles esquemas de mezcla incluyen el uso de cuerpos angulosos, remolinos y de mejora de las oscilaciones acústicas. Se ha demostrado que la mejora acústica mejora las capacidades del SR, y hay una razón para creer que también puede ser beneficiosa para el ATR. Estos resultados aún no se han probado. Otros esquemas de mezcla de reactivos también pueden mejorar el rendimiento del reactor ATR. Si la mezcla de reactivos resultara beneficiosa para el ATR, reduciría aún más el tamaño y el peso del reformador. Esto, a su vez, reduciría el tiempo de puesta en marcha del sistema de reformado, uno de los aspectos más críticos de un reformador a pequeña escala [4].

El coste y las razones medioambientales son factores a la hora de decidir la elección del combustible. Muchos investigadores han construido pequeños procesadores de combustible para diversas materias primas de hidrocarburos. Han demostrado una ventaja competitiva en la implementación, flexibilidad y eficiencia. El aislamiento y la recirculación de calor son importantes para que estos reformadores mantengan altas eficiencias. Junto con las PEMFC, han demostrado sistemas de energía de pila de combustible estacionarios y funcionalmente integrados. Aunque han presentado soluciones viables para reformar las materias primas de hidrocarburos, hay una serie de cuestiones que deben abordarse. Por ejemplo, las PEMFC generalmente tienen una baja tolerancia al CO , $< 50 \text{ ppm}$; por tanto, es necesario un sistema de limpieza, como el PSA, para purificar la corriente del hidrógeno reformado. También se están desarrollando electrodos de alta tolerancia al CO y la operación con pilas de combustible a alta temperatura para superar esta limitación. La gestión del agua y la temperatura también

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

son fundamentales para la vida útil y el rendimiento de las PEMFC; por lo tanto, la temperatura y la humedad de la corriente de hidrógeno deben regularse.

Tabla 3 – Producción de hidrógeno por reformado de varios hidrocarburos [4].

Fuel	Formula	SR		POX	
		Wt.% H ₂	g H ₂ per L _{fuel}	Wt.% H ₂	g H ₂ per L _{fuel}
Methanol	CH ₃ OH	19%	150	13%	100
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	26%	209	22%	168
Methane (LNG)	CH ₄	52%	205	38%	151
Gasoline	C ₈ H _{15.4}	43%	301	28%	200
Diesel fuel	C ₁₄ H _{25.5}	42%	357	28%	231

La tabla 3 es una estimación del rendimiento de hidrógeno al reformar varios hidrocarburos. Al comparar el peso de hidrógeno producido por litro de combustible, el metanol y el etanol claramente no son competitivos con la gasolina y el diesel. Sin embargo, ambos alcoholes se pueden reformar a temperatura relativamente baja y se pueden fabricar a partir de combustibles renovables. El proceso de reformado a baja temperatura permite un diseño de reformador menos complejo, menor selectividad del CO y buena compatibilidad con aplicaciones de pilas de combustible de baja temperatura. Las temperaturas y los catalizadores típicos del reformador se muestran en la tabla 4.

Tabla 4 – Temperaturas típicas de reformado de varios hidrocarburos [4].

Fuel	Reformation Temperature (°C)	Catalyst
Glycerol	650–900	Pt
Isooctane/gasoline	650–800	Ru, Ni
Hexadecane/diesel	700–800	Ru, Ni
Natural gas	650–800	Ru, Ni
Methanol	200–300	Cu, Zn, Cr
Ethanol	200–300	Cu, Zn, Cr
Dodecane	450–550	Ni, Rh, Ce
JP-8	>520	Mn, Ni
Propane/ <i>n</i> -butane	600–800	Pd, Cu, Ni
Methane	>500	Ni
Kerosene/ <i>n</i> -octane	>500	Ni

También se han utilizado como materia prima otros combustibles como el diésel, la gasolina, el propano y los combustibles logísticos como el queroseno y el combustible para aviones. Por lo general, los hidrocarburos más pesados requerirán una temperatura más alta y una limpieza adicional antes o después del reformado. La desulfuración y los prerreformadores se utilizan para garantizar que se introduzca un combustible de alta

pureza en el procesador de combustible. La gasolina y el diesel tiene una infraestructura bien establecida y una mayor densidad de almacenamiento de energía para el hidrógeno. Se puede poner en marcha un reformador de gasolina y ofrecer una capacidad nominal de hidrógeno del 90% con menos de 50 ppm de CO en 60 s. El gas natural o metano abunda en muchas partes del mundo y se utiliza como materia prima para la producción de hidrógeno en entornos industriales. También se puede convertir en metanol y transportar utilizando la infraestructura existente. Los gases licuados de petróleo (GLP), que se han utilizado ampliamente para automóviles y autobuses, también es un combustible potencial para los sistemas de reformado móviles.

La reforma interna se refiere a la reforma que tiene lugar en o cerca del ánodo de la pila de combustible. Con las SOFC y MCFC, la temperatura de la pila es suficiente para reformar los hidrocarburos de bajo peso molecular. El reformado interno tiene la ventaja de reducir el coste y la complejidad, ya que no son necesarios un reformador e intercambiadores de calor separados. También es más eficiente energéticamente ya que se requiere menos vapor y se minimiza la pérdida de calor. El catalizador del ánodo debe poder reformar el combustible de hidrocarburo y catalizar la reacción de oxidación en el ánodo de alta temperatura de estas pilas de combustible. Los sistemas de reformado interno se ven favorecidos por el principio de Le Chatelier que impulsa la reacción hacia el lado del producto a altas temperaturas y presiones, ya que el hidrógeno producido por el reformado es consumido inmediatamente por la reacción de oxidación de la pila de combustible.

En el SR, la CPOX y el ATR, mantener la cinética de la reacción química mediante la activación del catalizador se convierte en el aspecto importante en el control del proceso de reforma. Para activar el catalizador, debe estar disponible suficiente calor para la reacción. Una temperatura insuficiente desactivará el catalizador, reduciendo así la eficiencia. Es importante abordar la necesidad de mantener la temperatura adecuada en los procesos de reformado. Para los catalizadores MTS que contienen cobre, exceder los 300 °C generalmente hará que el catalizador sea inestable y se degrade por sinterización. El catalizador a base de Ni es estable a temperaturas más altas, pero esto se convierte en un compromiso con el material y el coste operativo de un reformador de alta temperatura. Mantener un perfil de temperatura uniforme dentro del reactor es ideal, pero es difícil de lograr. La distribución de calor está limitada por convección; por tanto, existen gradientes de alta temperatura dentro del lecho de catalizador. La modificación del diseño del reactor para mejorar la limitación de transferencia de masa y calor es una posible solución.

Dentro del lecho de catalizador del reformador de vapor, la convección es el medio principal para transferir calor desde la pared del reactor al catalizador; por tanto, es ventajosa una configuración tubular de pequeño diámetro. Se pueden utilizar deflectores de flujo pasivo dentro del reactor para mejorar la transferencia de calor. También se han empleado catalizadores estructurados.

Dentro del reformador autotérmico, se produce una reacción exotérmica en la superficie del catalizador en presencia de oxígeno; por lo tanto, controlar el flujo de oxígeno puede controlar la generación de calor. Emplear una membrana porosa dentro del lecho del catalizador para distribuir el aire dentro del reactor puede ser una opción. También se han propuesto otras variaciones del uso de múltiples zonas de calentamiento, catalizadores duales y acoplamiento exotérmico a regiones endotérmicas del reactor. Todos estos métodos pasivos pretenden optimizar la eficiencia energética al mover el calor desde las regiones de reacción exotérmica o de escape a la región de reacción endotérmica. Las diversas condiciones de funcionamiento se pueden incorporar a un algoritmo de control. Sin embargo, estos esfuerzos reducen la flexibilidad en el

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

diseño del algoritmo de control. El mejor enfoque es la combinación de control activo y la mejora pasiva del reactor.

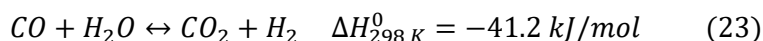
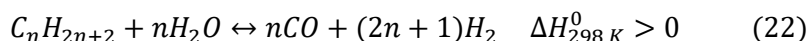
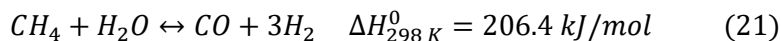
El control de temperatura del reformador influye en la conversión de combustible y la degradación del catalizador. Las malas propiedades de transferencia de calor del catalizador dificultan la transferencia de calor dentro y fuera del lecho del catalizador. En el ATR, si se produce un exceso de calor en el catalizador, sinterizará y fundirá el catalizador. En el SR, si no hay suficiente calor disponible, el combustible sin reaccionar puede envenenar o ensuciar el catalizador. Al implementar el control de retroalimentación, la retroalimentación o la colocación del sensor y las variables de control no son obvias. En el ATR, la reacción exotérmica tiene lugar típicamente cerca de la parte superior del lecho de catalizador. Para controlar la temperatura del catalizador, es necesario controlar el oxidante disponible en la corriente de combustible. En el SR, la línea central suele ser la región con la temperatura más baja porque la convección es el modo principal de transferencia de calor desde la pared del reactor al centro. Sin embargo, usar la línea central como ubicación de la retroalimentación puede producir oscilaciones de temperatura dentro del reformador. La alta resistencia térmica del lecho de catalizador crea potencialmente un retraso prolongado en la respuesta a la temperatura. El uso estricto de un control de temperatura puede conducir a la sinterización del catalizador cerca de la pared del reactor por un calentamiento excesivo del quemador externo. La situación es más problemática durante los transitorios. Para cuando la temperatura de la línea central haya aumentado, la temperatura de la pared del reactor puede alcanzar una temperatura mucho más alta creando un gran gradiente de temperatura. Esto podría reducir las eficiencias generales ya que el calor no se utiliza de manera efectiva y el catalizador puede degradarse por múltiples ciclos térmicos de gran amplitud. Una posible solución es regular el flujo de calor en el reformador de vapor para evitar tales problemas. Esto se hace combinando la capacidad de controlar la velocidad de alimentación del combustible y la entrada del quemador externo. El controlador incorporará las propiedades de transferencia de calor del reactor y la cinética química del proceso de reformado para ajustar la velocidad de alimentación del combustible y la temperatura del calentador externo. Este concepto permite el mantenimiento del catalizador en un cierto rango de temperatura durante rampas transitorias [4].

3.2.3. Producción de hidrógeno por reformado de gas natural u otras materias primas no renovables.

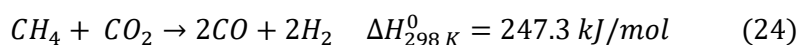
El reformado con vapor es una tecnología madura. Actualmente el principal proceso para la producción de hidrógeno es el reformado con vapor del gas natural. Otras materias primas no renovables para la producción de hidrógeno por reformado con vapor son el metanol, los gases licuados del petróleo (GLP) (principalmente propano y butano), nafta, combustible para aviones y diesel. La mejor selección de la materia prima debe considerar la economía global del proceso; el precio de la materia prima es relevante y una operación adecuada es significativa. La desactivación del catalizador por coquización y la presencia de azufre en la alimentación pueden disminuir la producción de hidrógeno en procesos de reformado con vapor. En este campo, una extensa investigación se está llevando a cabo para desarrollar catalizadores más estables y económicos. Debido a la alta producción de hidrógeno por reformado con vapor y algunos inconvenientes derivados de la complejidad de los procesos, como el elevado número de etapas, las restricciones termodinámicas y la baja eficiencia energética, entre otras, nuevos procesos se encuentran en desarrollo.

El reformado con vapor del gas natural es una tecnología madura que actualmente genera el 48% de la producción mundial de hidrógeno. Después del tratamiento del gas natural de los pozos, éste contiene principalmente metano. La composición típica del gas

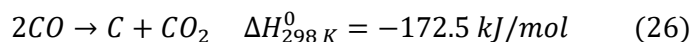
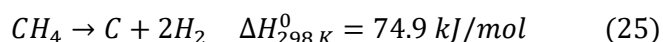
natural es la siguiente (expresada como porcentaje en volumen): CH_4 (95%), C_{2+} (3,5%), N_2 (1%), CO_2 (0,5%) y pequeñas cantidades de compuestos de azufre. En el reformado con vapor, el vapor reacciona con la materia prima mediante un conjunto de reacciones para producir principalmente hidrógeno, dióxido de carbono y monóxido de carbono. El gas natural es la materia prima más importante para el reformado con vapor. Las principales reacciones del reformado con vapor de gas natural son:



C_nH_{2n+2} en la reacción (21) representa los hidrocarburos más pesados que el metano contenidos en el gas natural. La reacción (22) se denomina reacción de desplazamiento de agua-gas (WGS). Las reacciones (21) y (22) son endotérmicas y la reacción (23) es ligeramente exotérmica. Globalmente el proceso es endotérmico.



La reacción (24) también puede ocurrir, y se denomina reformado con CO_2 o reformado en seco. Otras reacciones secundarias involucradas en el reformado con vapor del gas natural son:



La reacción (25) es la descomposición del metano y la reacción (26) es la reacción de Boudouard. Estas reacciones producen depósitos de carbono. Las principales variables operativas que influyen en el reformado de vapor de gas natural son la temperatura, la presión y la relación molar de vapor a carbono. La selección de las variables de funcionamiento deben considerar la cinética, la economía y el uso de gas además de la termodinámica. El lecho de reacción en el que se produce el reformado con vapor del gas natural normalmente contiene un catalizador. Este catalizador, principalmente a base de níquel, facilita las reacciones cinéticas (21) y (22), disminuyendo la temperatura de reformado. Las principales causas de la desactivación del catalizador son las intoxicaciones por azufre y la deposición de carbono. Los compuestos halógenos y los metales pesados como el plomo, el arsénico y el vanadio también son venenos para los catalizadores. Debido a la naturaleza endotérmica del reformado con vapor del gas natural, se requiere una entrada de calor para el proceso. Como consecuencia, otros procesos de reformado se han desarrollado para la producción de hidrógeno, como la oxidación parcial, el reformado autotérmico, y el reformado híbrido. El reformado con dióxido de carbono es un proceso relacionado con la oxidación parcial, el oxígeno se utiliza en una relación de combustión estequiométrica. El oxígeno reacciona con el gas natural en una reacción exotérmica; como consecuencia, no hay necesidad de calor externo. El reformado autotérmico es una combinación del reformado con vapor y la oxidación parcial. En este proceso, la energía necesaria para el reformado se produce por la oxidación parcial de la materia prima de hidrocarburos.

El reformado híbrido se refiere a una combinación de los procesos mencionados anteriormente. Como ejemplo, un reformado de vapor primario se combina en serie con un reformador, una oxidación parcial o un reformador autotérmico. Estos arreglos permiten una reducción del tamaño del reformador primario y suaviza las condiciones de funcionamiento.

En el reformado de CO_2 , el CO_2 reacciona con el hidrocarburo. Por ejemplo, usando gas natural, la reacción (24) está involucrada principalmente, que es más endotérmica

que el reformado con vapor del metano (reacción (21)). Esta reacción ha atraído mucha atención recientemente debido a la reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. Las temperaturas de funcionamiento suelen estar por encima de 900 °C. Se han desarrollado dos tecnologías comerciales basadas en esta reacción. Por lo general, este proceso se combina con el reformado con vapor o la oxidación parcial.

El reformado de metano con dióxido de carbono es una opción prometedora para la conversión de gas natural en gas de síntesis. La reacción (24) produce un gas con una relación H_2/CO de aproximadamente 1:1, que es menor que el obtenido en el reformado con vapor. El gas de síntesis generado en reformado con CO_2 de metano es una materia prima valiosa para muchos procesos de productos químicos, como los hidrocarburos líquidos en la reacción de Fischer-Tropsch y los aldehídos y alcoholes en la oxosíntesis, donde los alquenos reaccionan con el gas de síntesis. El principal inconveniente del reformado de metano con CO_2 es la desactivación del catalizador resultante de la deposición de carbono. Los catalizadores a base de níquel y los catalizadores de metales nobles soportados tienen un rendimiento catalítico prometedor. La investigación con los catalizadores a base de níquel son amplios debido a su bajo precio en comparación con los catalizadores de metales nobles compatibles. Sin embargo, se observa más formación de carbono en los catalizadores a base de níquel que en los catalizadores de metales nobles. La influencia de la naturaleza del soporte del catalizador en los catalizadores a base de níquel también tiene su importancia, de forma que la estructura del soporte, la interacción metal-soporte y la acidez-basicidad del soporte afectan a la dispersión del metal y la deposición del carbono. La alta estabilidad del catalizador Ni/MgO se atribuyó a la formación de una solución sólido-sólido y a una propiedad más básica. Una fuerte interacción entre el metal y el soporte produce una reducción significativa en la formación de carbono en catalizadores Ni/TiO_2 y Ni/CeO_2 . También se han estudiado metales de transición soportados por SiO_2 y TiO_2 para dilucidar el papel de las interacciones entre metales y el soporte en el reformado del CH_4 con CO_2 , la actividad del catalizador depende tanto del soporte como de la ocupación de la banda del metal. Usando SiO_2 como soporte, la actividad máxima fue observada con Pt , mientras que con TiO_2 el desempeño óptimo se obtuvo con Rh . El Pt soportado en zirconia fue identificado como un catalizador para el reformado con CO_2 del metano superior al Pt sobre alúmina o Pt sobre catalizadores de titanio. La adición de una variedad de promotores de la zirconia, como el La o el Y , mejora el comportamiento de los catalizadores resultantes. La adición de CeO_2 al soporte mostró un efecto positivo porque la ceria es una fuente adicional de especies de oxígeno lábiles. Debido al coste del Pt , se han propuesto varios carburos como catalizadores para el reformado en seco. El catalizador de Mo_2C apoyado en ZrO_2 y promovido con Bi mostró una alta actividad en comparación con otros catalizadores Mo_2C . También se han utilizado para el reformado de metano con CO_2 materiales de carbono como catalizadores. Además se ha experimentado el reformado en seco asistido por microondas utilizando carbón activado como catalizador. Parece ser que la mejora se produce cuando el calentamiento por microondas se utiliza en lugar de aportación de calor convencional. El reformado en fase acuosa es un proceso reciente desarrollado que utiliza presiones en el rango de 2.5-6 MPa y bajas temperaturas alrededor de 227 °C, con el propósito de mantener el agua en fase líquida, evitando costes de evaporación. El reformado en fase acuosa tiene aplicación en corrientes orgánicas residuales con alto contenido de agua. En la figura 33, se muestra un diagrama de bloques de una planta de reformado de vapor convencional para la producción de hidrógeno a partir del gas natural. Hay cuatro bloques principales: desulfuración, reformado, WGS y purificación del H_2 . La desulfuración es necesaria debido a la alta sensibilidad al azufre de los catalizadores en el reformador y en el reactor de desplazamiento de baja temperatura. El gas natural suele contener pequeñas cantidades de compuestos de azufre, normalmente en forma de sulfuro de hidrógeno,

pero también contienen sulfuro de carbonilo y compuestos orgánicos superiores de azufre como los mercaptanos y tiofeno. Para compuestos de azufre de bajo contenido en el gas natural, se pueden eliminar mediante un lecho de óxido de zinc. Sin embargo, para compuestos de azufre de alto contenido con compuestos orgánicos de azufre más altos, se requiere una etapa de hidrogenación previa al lecho de óxido de zinc. El hidrógeno requerido para la reacción de hidrogenación se toma de la corriente producida y utiliza cantidades de alrededor del 5% para el gas natural. La hidrogenación también reduce la cantidad de olefinas en la alimentación al reformador, lo que disminuye la desactivación del catalizador por conversión a coque. El exceso de hidrógeno en la alimentación ayuda a mantener el catalizador de reformado en la parte superior del tubo en un estado reducido. El gas sale de esta etapa de desulfuración con un contenido de azufre inferior a 1 ppm a una temperatura entre 350 y 400 °C [7].

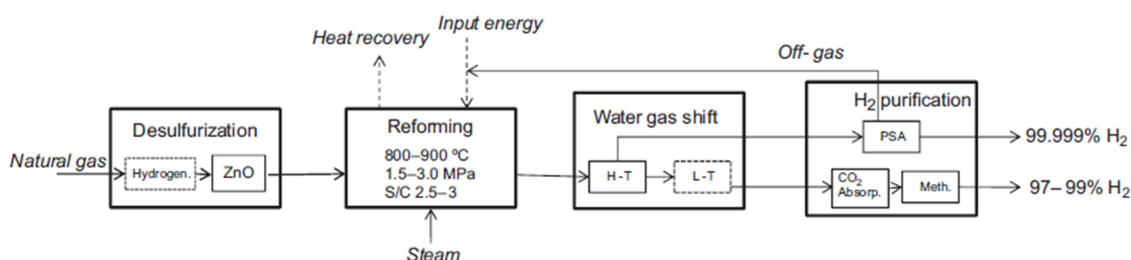


Figura 33 - Diagrama de bloques de una planta convencional de producción de hidrógeno mediante reformado con vapor de gas natural [7].

En la etapa de reformado, se llevan a cabo las reacciones de reformado con vapor del gas natural. Las condiciones de operación son altas temperaturas de 800-900 °C, y la presión del proceso varía entre 1.5 y 3.0 MPa, y los valores comunes para el gas natural son las relaciones S/C de 2.5 a 3. Las reacciones son catalizadas por catalizadores de níquel soportados que contienen entre el 15-25% en peso de óxido de níquel sobre un portador como $\alpha - Al_2O_3$, aluminosilicatos o magnesia, entre otros. A pesar de las altas temperaturas utilizadas en el reformado con vapor, un catalizador sigue siendo necesario para acelerar la reacción debido a la alta estabilidad del metano. Anterior a la reacción de reformado, el catalizador debe activarse, reduciendo el óxido de níquel al níquel metálico. Esto se hace con hidrógeno pero también se puede realizar con la alimentación de gas. El catalizador se coloca en los tubos del reformador de vapor como un lecho fijo. Otras propiedades requeridas para el catalizador son baja caída de presión y alta resistencia mecánica a temperaturas hasta 1000 °C. Los catalizadores suelen tener forma de anillos con un diámetro exterior de 16 mm, diámetro interior de 8 mm y altura de 16 mm. Este tamaño relativamente grande disminuye la velocidad de reacción como resultado del control de transferencia de masa. En ausencia de reacciones de oxidación, la entrada de calor para el reformado endotérmico de las reacciones se obtiene mediante calentamiento indirecto. Se quema un combustible fuera de los tubos del reformador. La distribución de calor en un reformador convencional está influenciada por la geometría del quemador, el paso de los tubos, el tipo y longitud de la llama, la radiación de la llama, los gases de combustión y las paredes refractarias, y el tamaño, la forma y el espesor de los tubos y materiales. El reformador de vapor consta de dos secciones: radiación y convección. En la zona de radiación ocurren reacciones de reformado. En la sección de convección la alimentación de gas natural y el vapor de proceso se precalientan y el vapor sobrecalentado se genera mediante el calor recuperado de los gases de combustión. La eficiencia térmica general de un reformador se espera que normalmente sea de alrededor del 92%. Las pérdidas de calor y la recuperación del exceso de calor en los gases de combustión utilizados para producir vapor de exportación influyen

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

significativamente en ese valor. El objetivo de un reformador es optimizar el uso de combustible, logrando el máximo grado de reformado y, como consecuencia, una gran cantidad de hidrógeno después de la reacción WGS y las etapas de purificación.

En la etapa de la reacción WGS es posible encontrar dos reactores WGS. La conversión de desplazamiento de alta temperatura, donde el gas enfriado a 350 °C con un alto contenido de monóxido de carbono se convierte en hidrógeno mediante la reacción de WGS (23) utilizando catalizadores a base de óxido de hierro. Los catalizadores contienen normalmente entre el 8-12% en peso de Cr_2O_3 . Debido al carácter exotérmico de esta reacción, la temperatura del gas de salida es de alrededor de 400-450 °C y la conversión es incompleta. El contenido de CO en el gas de salida es de alrededor del 3% en volumen, que está cerca del equilibrio. El gas se enfría a unos 220 °C y se alimenta al reactor de desplazamiento de baja temperatura, donde se utilizan catalizadores de $Cu - Zn$ o $Cu - Zn - Al$ y el contenido de CO del gas de salida es de aproximadamente del 0.05-0.5 % en volumen, correspondiente a una conversión de entre el 95-99%. La temperatura sube progresivamente a través del convertidor y no debe exceder los 260 °C. La concentración máxima de H_2S en el gas de entrada de un reactor de desplazamiento de baja temperatura no debe exceder de 0,5 ppm.

Para la etapa de purificación del hidrógeno se pueden encontrar dos opciones principales. El primero utiliza la adsorción por cambio de presión (PSA). Después de la conversión de desplazamiento de alta temperatura, el gas se enfría a temperatura ambiente. El agua se condensa y se elimina antes de que el gas se alimente al paso de adsorción. El hidrógeno producto de este proceso de purificación tiene una pureza de hasta el 99,999%. Las pérdidas de hidrógeno de los gases de escape de la PSA se queman en el reformador para proporcionar calor de entrada y reducir los requisitos de combustible. La segunda opción se llama proceso clásico. La conversión de desplazamiento de alta temperatura y un reactor de desplazamiento de baja temperatura son empleados. El gas producto se enfría a temperatura ambiente y se alimenta a un lavador de dióxido de carbono utilizando monoetanolamina o potasa caliente. Las impurezas restantes en el hidrógeno, trazas de monóxido de carbono y dióxido de carbono, se eliminan mediante una etapa de metanización catalítica. Usando este proceso se puede alcanzar una pureza del hidrógeno del 97 al 99% (sin considerar los gases inertes). La ruta clásica se usa solo en casos especiales, como:

1. Gas natural caro.
2. Hay disponible combustible barato para quemar en el reformador.
3. El dióxido de carbono es un producto deseado en el proceso.
4. Se puede tolerar una pureza de hidrógeno inferior al 99,9%.

Los reformadores industriales de vapor de lecho fijo presentan los siguientes problemas:

- Factores de baja eficacia del catalizador, como consecuencia de graves limitaciones de la difusión con grandes partículas de catalizador. Los tamaños de partículas más pequeños no son factibles debido a la alta caída de presión.
- Bajos índices de transferencia de calor que producen perfiles radiales y axiales y grandes gradientes de temperatura.
- Restricciones de equilibrio termodinámico. Las reacciones de reformado y WGS están limitadas por el equilibrio y no es posible tener una conversión total de gas natural en CO_2 y H_2 .

Estos inconvenientes se pueden solucionar utilizando un reactor de membrana de lecho fluidizado. Las principales ventajas de este reactor son:

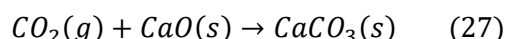
- Los lechos fluidizados con pequeñas partículas de catalizador logran la eliminación de las limitaciones de difusión y la uniformidad de la temperatura del lecho del catalizador.
- La tecnología de membrana permeoselectiva puede producir una separación in situ que remueve el hidrógeno desplazando el equilibrio que favorece la conversión de metano (como componente principal del gas natural) y permitiendo obtener una corriente de hidrógeno de alta pureza. El último hecho simplifica la purificación del hidrógeno comparándolo con las instalaciones convencionales.

La integración de membranas en el proceso de reformado con vapor ocurre en dos configuraciones. En la primera, un reactor de membrana, la membrana se coloca directamente dentro del entorno de reacción. En el segundo, el reformador y módulo de membrana, la membrana se ensambla en módulos separados aguas abajo del reactor. La principal ventaja en la configuración del reactor de membrana es el desplazamiento del equilibrio, que mejora la conversión y la producción de hidrógeno, mientras que en la configuración del reformador y del módulo de membrana es la selección de diferentes y optimizadas temperaturas en el reactor y en el módulo de membrana. El uso de temperaturas más bajas en la membrana evita posibles daños.

Otros inconvenientes del reformado con vapor de gas natural convencional son:

- La complejidad del proceso, que requiere un elevado número de etapas con diferentes catalizadores.
- El reformador primario opera a 800-850 °C y necesita un alto aporte de energía para mantener estas temperaturas con un combustible suplementario. Además, se requieren aceros de alta aleación costosos en los tubos.
- Las restricciones termodinámicas en el reformador son el resultado del reformado del CH_4 y las reacciones de WGS, que limitan la conversión del CH_4 y el rendimiento de hidrógeno.
- Pérdidas de H_2 en las etapas de depuración. Estas pérdidas están asociadas con la metanización y la oxidación preferencial. También en las unidades de PSA, las pérdidas de H_2 son del 10% o más.

En el proceso de reformado mejorado por adsorción (SER), el catalizador de reformado se mezcla con un adsorbente de CO_2 . En el mismo recipiente, se produce el reformado, el desplazamiento y la separación de CO_2 simultáneamente. La reacción de captura de CO_2 cuando se usa CaO como adsorbente se muestra como la reacción (27):



Los límites de equilibrio normal de las reacciones de reformado y desplazamiento se eliminan y es posible un gas producto con un 97% de H_2 (base seca). Debido a la naturaleza exotérmica de la adsorción de CO_2 , el acoplamiento en el reformador de la reacción endotérmica de reformado y el desplazamiento exotérmico y las reacciones de adsorción de CO_2 mejoran la eficiencia energética. Las principales ventajas de la SER son la simplicidad del proceso, la eficiencia energética y el uso de temperaturas más bajas en el reformador, y como consecuencia, un menor costo de construcción y de materiales. Sin embargo, este nuevo proceso presenta algunos inconvenientes, como la alta temperatura requerida para la regeneración del aceptor y la baja pureza del hidrógeno producido [7].

Los requisitos para el adsorbente de CO_2 son una gran capacidad para adsorber el CO_2 , lo que reduce la cantidad de adsorbente necesario y aumenta la duración del ciclo de readsorción, y bajas temperaturas de regeneración, que deberían reducir la sinterización, aumentar la durabilidad del adsorbente, y posiblemente reducir la entrada

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

de energía para la regeneración. Los adsorbentes de dióxido de carbono se pueden clasificar como óxidos a base de Ca , hidrotalcitas (HTC), y óxidos metálicos de Li y Na .

En general, los microrreactores son sistemas de reacción química miniaturizados que contienen canales de reacción con diámetros típicos entre 10 y 500 mm . Estos sistemas se fabrican mediante el uso de métodos de microtecnología e ingeniería de precisión. Puede estar presente un catalizador sólido como revestimiento en las paredes del canal. Debido a estas pequeñas dimensiones del canal, se produce un aumento en la relación entre el área de la superficie y el volumen, y como consecuencia, un aumento en las fuerzas impulsoras del transporte de calor y masa. Algunos beneficios de los microrreactores son:

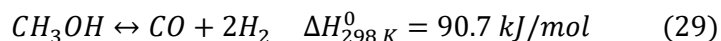
- Cuando en reactores convencionales la velocidad de reacción está limitada por el transporte de masa al catalizador o a través de una interfaz o por transporte de calor hacia o desde la zona de reacción.
- Se pueden llevar a cabo reacciones de forma segura en el régimen explosivo, lo que puede abrir nuevas vías de reacción o evitar el uso de grandes corrientes de dilución.
- Grandes conjuntos de recipientes llenos de productos químicos posiblemente peligrosos se reemplazan por pequeños reactores de flujo continuos.

Específicamente en la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor, se pueden citar dos ventajas de usar los microrreactores:

- La intensificación del proceso permite la combinación de reacciones de reformado y entrada de energía necesaria en un espacio pequeño. Esto logra una mejor transferencia de calor que en los reactores convencionales, que tiene un papel clave.
- Esta tecnología contribuye al desarrollo de la generación de energía distribuida y de sistemas portátiles. Actualmente existen varias aplicaciones que van desde dispositivos electrónicos portátiles, como computadoras portátiles y teléfonos inteligentes, a la producción de energía a bordo en vehículos. Estos sistemas de reacción avanzados se pueden utilizar para la producción descentralizada de hidrógeno a partir de gas natural.

Se puede utilizar una amplia variedad de materias primas no renovables para la producción de hidrógeno mediante reformado con vapor. La mejor opción debe considerar la disponibilidad y el precio. Tal vez el gas natural es la mejor opción en la mayoría de los casos, pero también se puede realizar el reformado con vapor de metanol, GLP, nafta, combustible para aviones y diesel.

Aunque el metanol se puede producir a partir de fuentes renovables, es principalmente producido por gas de síntesis de combustibles fósiles como el gas natural, petróleo o carbón. El metanol es un prometedor vector energético sin los problemas de almacenamiento y transporte creados por el hidrógeno. El metanol se puede convertir en hidrógeno mediante reformado con vapor de acuerdo con las siguientes reacciones químicas:



La reacción (28) representa el reformado con vapor de metanol y la reacción (29) representa la reacción de descomposición del metanol. Además, se produce la reacción de WGS (23). El reformado con vapor de metanol se puede llevar a cabo en reactores convencionales de lecho fijo y en reactores de membrana. La conversión de metanol en reactores de membrana es superior al 50% con temperaturas en el rango de 200 y 300 $^{\circ}C$

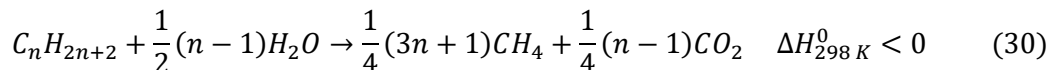
mientras que en los reactores convencionales la temperatura de reacción oscila entre 300 y 400 °C para la misma conversión de metanol, lo que conlleva a un considerable ahorro de energía. El principal inconveniente de este proceso es la formación de CO como subproducto, que puede envenenar el catalizador anódico de las PEMFC, además de afectar negativamente a la permeación de la membrana basada en Pd de los reactores. Los catalizadores más comunes para este proceso están basados en cobre, como $Cu/ZnO/Al_2O_3$. La desactivación del catalizador puede ocurrir debido a la sinterización, la deposición de coque y el envenenamiento (cloruro y azufre), entre otros. La relación molar de S/C generalmente utilizada es 1.5. Las áreas de desarrollo de catalizadores en el reformado con vapor de metanol son la actividad, estabilidad, y baja producción de CO , especialmente para operar a temperaturas alrededor de 180 °C. Estas temperaturas favorecen la reacción del WGS a H_2 y CO_2 , y luego un bajo contenido de CO . Además, el reformado de vapor endotérmico se puede acoplar con las PEMFC de alta temperatura, que funciona de forma exotérmica. Otro problema es la concentración de CO en la corriente rica en hidrógeno para el suministro de las PEMFC. El nivel de CO proveniente de reformadores convencionales no es adecuado para suministrar a las PEMFC de baja temperatura directamente pero puede ser útil para las PEMFC de alta temperatura. El nivel de CO requerido para las PEMFC a baja temperatura tiene que ser menor que 10 ppm, mientras que para las PEMFC de alta temperatura tiene que ser inferior a 20.000 ppm. El nivel de CO procedente de los reformadores de membrana depende del tipo de membrana, por lo tanto, las membranas densas, autoportantes y a base de Pd permiten una alta pureza del hidrógeno permeado, lo que hace posible el suministro directo a las PEMFC de baja temperatura. Este último caso presenta el inconveniente del alto coste de las membranas densas a base de Pd .

Los GLP es una mezcla de hidrocarburos, predominantemente propano y n-butano. Los GLP pueden ser licuados a presiones relativamente bajas y es una materia prima abundante de las operaciones en refinerías. Algunas ventajas del propano y el n-butano como materias primas para la producción de hidrógeno son su fácil almacenamiento y una infraestructura existente previa. Estos hidrocarburos pueden ser preferidos en muchos lugares, dependiendo de la disponibilidad local y los precios locales relativos al gas natural. Además, para la generación de hidrógeno a bordo o de estaciones distribuidas de llenado de hidrógeno, se requiere una materia prima con una alta densidad volumétrica de hidrógeno, preferiblemente a presiones atmosféricas o casi ambientales; en estas condiciones, estos hidrocarburos son más favorables que el gas natural. Se prefieren los GLP en lugar de hidrocarburos más pesados como nafta o diesel debido a su mayor porcentaje en peso de hidrógeno y baja formación de coque. En las refinerías, los GLP se alimentan primero a un pre-reformador, operado a temperaturas alrededor de 450-550 °C, donde se convierten todos los hidrocarburos más pesados que el metano; esto produce un gas rico en metano que se introduce en el reformador de vapor, que opera a temperaturas alrededor de 850-950 °C. Otra característica específica del reformado con vapor de propano como representante de los hidrocarburos en los GLP es la utilización de una relación S/C más alta, con valores alrededor de 4 y 6 y la promoción del catalizador de Ni con metales alcalinotérreos como Mg y Ca para mejorar la estabilidad y la selectividad. Esta es una consecuencia de la mayor tendencia del propano a la formación de coque en comparación con el metano. El rodio es un catalizador más eficaz que el níquel en términos de actividad y estabilidad, sin embargo, debido a los costes y la disponibilidad, actualmente el rodio no se usa ampliamente en aplicaciones industriales [7].

La nafta no es un solo compuesto; su composición varía con la fuente y las condiciones de funcionamiento de la refinería. La nafta está compuesta por una mezcla de compuestos en el rango de C3 a C15 (principalmente C5-C9) con un rango de

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

ebullición entre 52 y 187 °C. Para esta materia prima, en los procesos industriales, se instala un pre-reformador aguas arriba del reformador de vapor. En el pre-reformador, que es un reactor de lecho fijo catalítico operando adiabáticamente a aproximadamente 497 °C, los hidrocarburos más pesados son convertidos en metano y dióxido de carbono, como en reacción (30):



El producto del pre-reformador ingresa al reformador de vapor, que opera a mayores temperaturas similares a las que se encuentran en los reformadores convencionales de gas natural para convertir el CH_4 a hidrógeno. Los hidrocarburos pesados que se encuentran en la nafta tienen una gran tendencia a formar carbono, que se ve reforzada por una baja relación S/C y alta temperatura. La baja temperatura en el pre-reformador minimiza la formación de carbono. La presencia del pre-reformador permite al reformador de vapor operar a una relación S/C más baja sin el peligro de deposición del carbono. La comparación de óxidos mixtos obtenidos por descomposición térmica de material tipo hidrotalcita con diferentes contenidos de níquel con un catalizador comercial de reformado con vapor comercial indica un área específica mayor de los óxidos mixtos que el catalizador comercial. Además, se produce una mayor conversión para los óxidos mixtos que el catalizador comercial con un contenido similar de níquel a 450 °C, 10 bar y una relación S/C de 4. La actividad catalítica aumenta a medida que aumenta el contenido de níquel hasta aproximadamente el 30% en peso; después de ese porcentaje, la actividad catalítica disminuye con el contenido de níquel. Como el contenido de níquel disminuye, la interacción del níquel con el soporte aumenta y se obtiene un pequeño tamaño de partícula de níquel y una alta dispersión, lo que ayuda a evitar la formación de carbono. Este último resultado puede verse influido por un alto contenido de magnesio en el óxido mixto.

Las ventajas de la gasolina, el diésel y el combustible para aviones para la producción de hidrógeno son su disponibilidad y coste relativamente bajo, y la infraestructura existente para la entrega y el transporte. Además, estos combustibles de hidrocarburos líquidos contienen más energía química por unidad de volumen que el hidrógeno, por lo que es mejor transportar combustibles de hidrocarburos que hidrógeno. El diésel es una fuente de combustible común para aplicaciones de transporte en todo el mundo y en algunos lugares es la principal fuente de generación de electricidad. La conversión de la energía química del diésel en los motores de combustión genera gases de efecto invernadero (CO_2), subproductos no deseados como óxidos de nitrógeno y material particulado. Para solucionar estos inconvenientes, se puede generar una corriente rica en hidrógeno de reformado del diésel y utilizarse como combustible para las PEMFC de baja temperatura para aplicaciones en los automóviles y para pilas de combustible de óxido sólido de alta temperatura para generar electricidad de forma remota. Las pilas de combustible son dispositivos con alta eficiencia en el uso de energía; para evitar el almacenamiento de alta presión del hidrógeno, el combustible se puede generar en un procesador de combustible a bordo. Varios procesos de reacción catalítica, que incluyen reformado con vapor, oxidación parcial y reformado autotérmico, se puede llevar a cabo para convertir hidrocarburos líquidos en hidrógeno. El reformado con vapor tiene la ventaja de una alta concentración de hidrógeno en comparación con las otras dos rutas. El reformado autotérmico ha atraído considerable atención debido a su mayor eficiencia energética en comparación con los otros procesos y su baja inversión. Las desventajas en el diseño y operación de un sistema de reformado para combustibles de hidrocarburos pesados son:

- Existe el problema de hacer que un reformador de combustible que sea compatible con varios combustibles debido a los diferentes aditivos en el diesel y jet fuel.
- El gran contenido de carbono puede provocar coquización.
- Los componentes de azufre podrían desactivar los catalizadores del reformado.

Un análisis termodinámico del proceso de reformado del diesel identifica las condiciones operativas que evitan la formación de carbono, maximizan la producción de hidrógeno y minimiza la entrada de energía del reactor. En el caso del reformado con vapor para un rango completo de temperaturas, la relación S/C debe ser 2. Un aumento en la relación S/C aumenta el rendimiento de producción de hidrógeno pero también la energía de entrada del reactor. La oxidación parcial del diesel es la opción menos favorable porque forma una gran cantidad de carbón. Las condiciones de funcionamiento recomendadas para reformado autotérmico son 750 °C con una relación O_2/C de 0.25 o ligeramente superior, una S/C superior a 1.25 (idealmente 1.75), y un suministro de calor constante [7].

3.2.4. Producción de hidrógeno usando combustibles sólidos.

Los combustibles sólidos como el carbón, la biomasa y los residuos sólidos se utilizan cada vez más con el agua para producir hidrógeno, y los procesos de transferencia/conversión de energía se han mejorado a través de recientes desarrollos. La búsqueda de mejores usos para los combustibles sólidos está ganando protagonismo rápidamente debido a los desequilibrios ambientales provocados por las excesivas emisiones de CO_2 de los combustibles fósiles sólidos en los procesos de conversión energética. El impacto del calentamiento global ha centrado los esfuerzos en reducir o capturar las emisiones de CO_2 y otros gases de efecto invernadero de todas las fuentes de energía. La producción de hidrógeno a partir de combustibles sólidos aumenta su valor comercial, especialmente para el carbón en el sector del transporte. Al convertir los combustibles sólidos en gases y líquidos, se abordan dos problemas principales asociados con los combustibles sólidos: (1) aumentar la adaptabilidad a los procesos de admisión de gas/líquido y (2) permitir la captura rentable de varios contaminantes durante el proceso de conversión de sólido a gas/conversión líquida. Una tercera ventaja relacionada con ciertos combustibles sólidos, como los residuos sólidos, es su eliminación segura y eficaz. El proceso de producción de hidrógeno a partir de varios combustibles sólidos sigue varias etapas de procesos, y la secuencia se describe en la figura 34. Los combustibles sólidos, dependiendo de su ocurrencia y características naturales, se procesan (a veces con agua) para usar su exergía para derivar hidrógeno a través de varios procesos de alta y baja temperatura. Las instalaciones de procesamiento reciben los combustibles sólidos que los pretratan mediante su limpieza, secado y almacenamiento antes de ser utilizados en procesos de conversión de energía. Cualquier sistema que utilice combustibles sólidos para producir hidrógeno necesita oxígeno, vapor y electricidad para las distintas etapas de la producción de hidrógeno, y su generación forma parte de estas instalaciones. Los procesos de conversión de energía implican principalmente la conversión de combustibles sólidos en formas gaseosas y líquidas para su posterior transformación en hidrógeno. Como se enumera en la sección 3 de la figura 34 la gasificación, la formación de ciclos químicos y la digestión anaeróbica son los procesos principales que se tratan. Aunque el almacenamiento de hidrógeno se incluye como parte de los procesos de conversión de energía, es de una naturaleza diferente que implica problemas asociados con el almacenamiento de hidrógeno durante periodos de tiempo más largos. Se desarrollarán los procesos que permiten la protección ambiental mediante la captura, control y reducción de las emisiones de elementos gaseosos y sólidos nocivos para proporcionar una comprensión de la energía y los costes

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

involucrados en estos procesos, que pueden obstaculizar el desarrollo de ciertas tecnologías para producir hidrógeno utilizando combustibles sólidos. Para lograr beneficios ambientales y económicos, es necesaria la integración de procesos coordinados energéticamente.

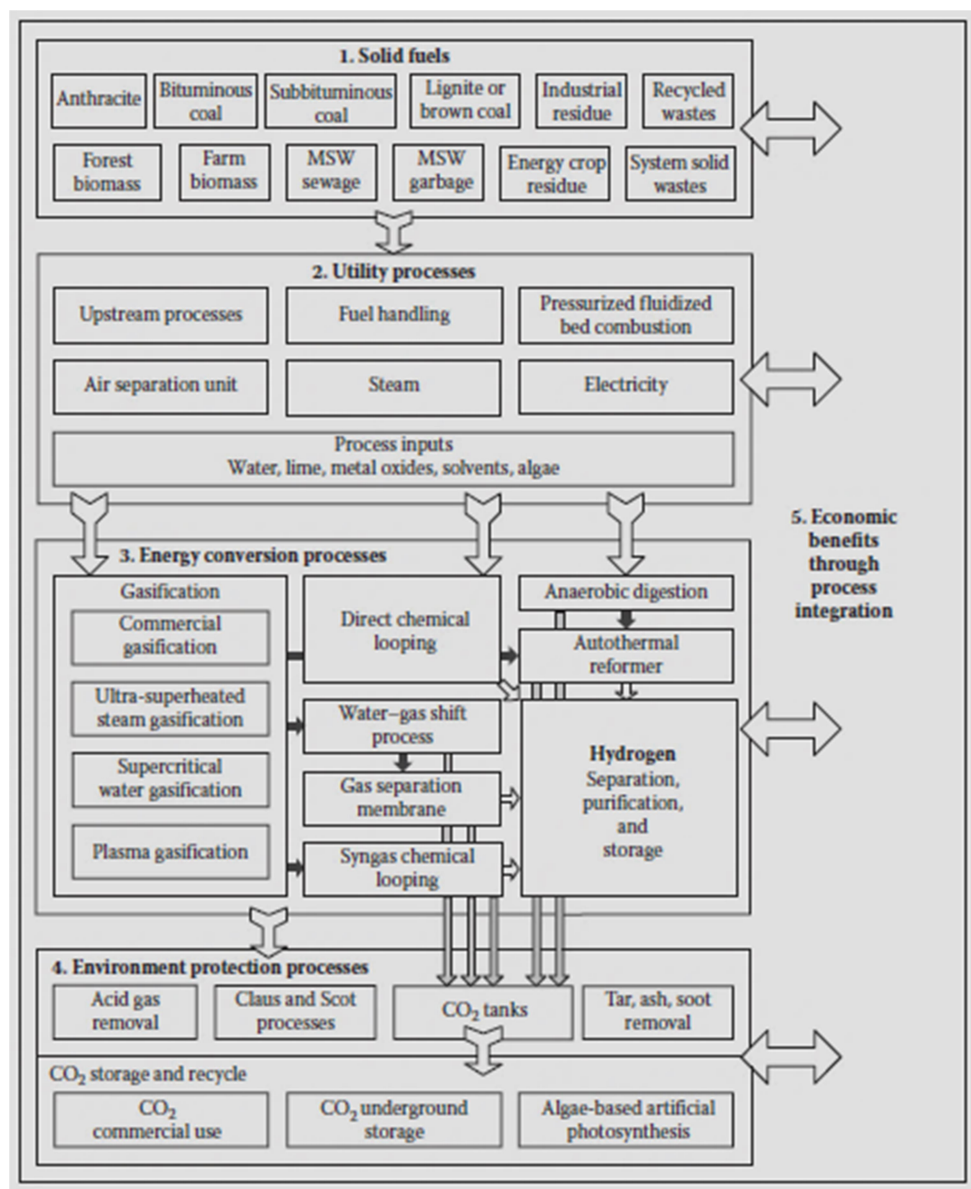


Figura 34 - Diagrama de flujo organizacional de varios procesos involucrados en la producción de hidrógeno a partir de combustibles sólidos, que representa un esquema del tema tratado en este capítulo [4].

Los combustibles sólidos suministran la energía necesaria para separar el hidrógeno del agua a través de varios procesos de conversión, lo que a veces produce productos adicionales. Los combustibles sólidos, como se muestra en la figura 35, el carbón, las arenas bituminosas, la pizarra bituminosa y el betún; materiales orgánicos renovables como biomasa/carbón vegetal, residuos agrícolas y residuos forestales; y materiales inorgánicos renovables como residuos sólidos municipales e industriales. La biomasa que se puede utilizar en la producción de hidrógeno incluye residuos agrícolas, residuos forestales, residuos de cultivos energéticos, residuos sólidos orgánicos y leña (carbón

vegetal). Los residuos sólidos inorgánicos industriales como los neumáticos y los plásticos también se están considerando como combustibles alternativos mediante procesos de gasificación [4].

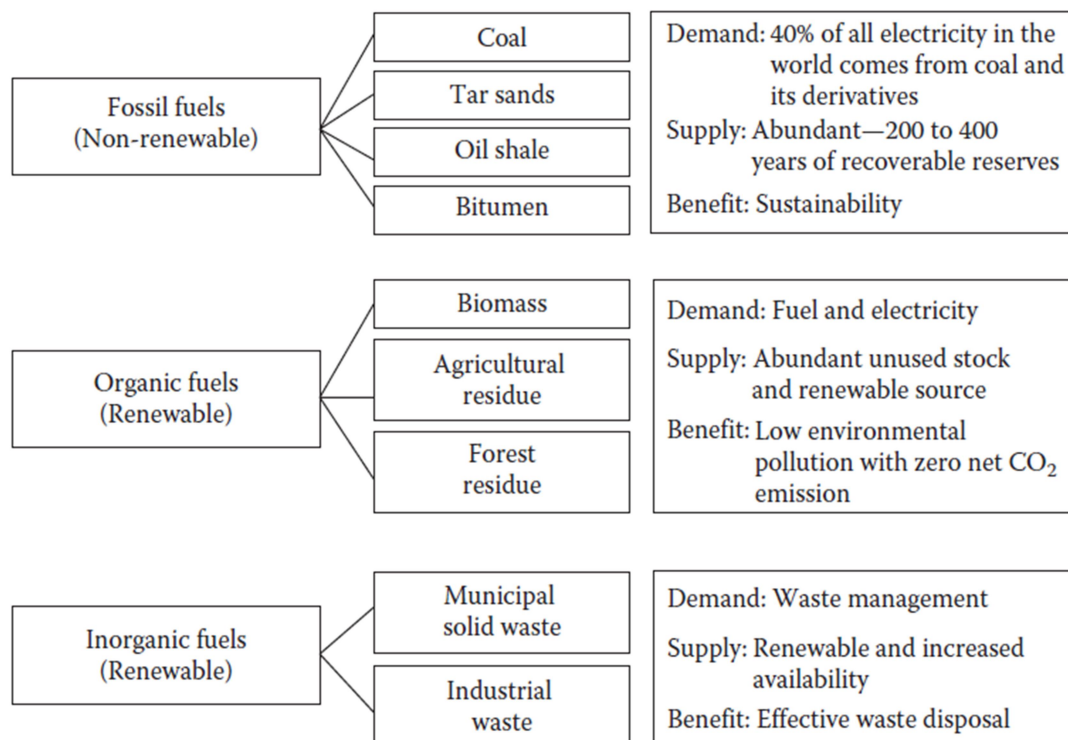


Figura 35 - Tipos de combustibles sólidos primarios con una descripción general de la demanda, la oferta y los beneficios de cada uno [4].

Los combustibles sólidos contienen carbono y su uso en la producción de hidrógeno genera emisiones de CO_2 , que actualmente es el gas de efecto invernadero más significativo y al que se atribuyen el aumento de las temperaturas en la atmósfera inferior. El carbono de los combustibles fósiles sólidos es el de mayor preocupación y requiere medidas para capturar, almacenar bajo tierra o utilizarlo. Debido a la reciente necesidad de frenar las emisiones de CO_2 , los procesos de combustión están adquiriendo un interés cada vez menor para el sector energético. Una opción para evitar las emisiones de CO_2 es el uso de energías renovables, pero no se prevé que las fuentes de energía renovable puedan proporcionar electricidad de carga base —hidráulica, biomasa y geotérmica— juntas puedan satisfacer incluso las demandas de electricidad existentes y no son climáticamente neutrales cuando operan continuamente. Otra posible opción, la gasificación del carbón con captura, almacenamiento y uso de carbono (CCUS), conlleva grandes penalizaciones de energía y costes utilizando métodos de separación de CO_2 probados comercialmente. Los cultivos energéticos, como los recursos de biomasa, son un riesgo para un futuro sostenible, ya que la deuda de carbono derivada de los cambios en el uso de la tierra puede tardar muchos años, incluso siglos, en amortizarse mediante el uso de la biomasa producida para desplazar los combustibles fósiles. Producir biomasa con fines energéticos a expensas de los suministros de alimentos o fibra, o mediante el aumento de la deforestación, tiene poco beneficio global. Otros problemas relacionados con los combustibles sólidos, como el lavado, el secado, la eliminación de cenizas y la eliminación de contaminantes sólidos, se comprenden y gestionan bien en los sistemas de energía basados en los combustibles sólidos existentes. Los procesos de las

empresas de servicios públicos son aquellos que involucran la preparación de los combustibles sólidos para procesos reales de conversión de energía donde la producción de hidrógeno comienza en forma gaseosa o líquida. Los procesos aguas arriba (en la figura 34) implican la limpieza, mezcla y mejora de combustibles sólidos para mejorar la calidad de la materia prima, mejorando así la eficiencia de varios procesos de conversión posteriores y también simplifican la separación de contaminantes asociados con combustibles sólidos. Algunos de los procesos de limpieza que se utilizan incluyen (1) el uso de un sistema de cartucho, donde todas las materias primas sólidas se mezclan para formar una mezcla uniforme que contiene una composición estandarizada; (2) tratar la materia prima con solventes para limpiar el combustible de residuos inutilizables; (3) mezcla de carbones de alto grado y alto contenido de azufre con carbones de bajo grado y bajo contenido de azufre y biomasa con alto contenido de cenizas (para evitar la sinterización); y (4) mejora de combustibles sólidos de baja calidad con pretratamiento con aceites pesados. Estos procesos probablemente eventualmente serán parte de todas las instalaciones de conversión de energía en el mundo, debido a los beneficios ambientales y económicos a largo plazo y al deseo de los gobiernos de implementar políticas de eficiencia energética para mejorar la sostenibilidad de operar los sistemas de energía existentes y futuros. Los combustibles sólidos que llegan a las plantas de energía necesitan almacenamiento temporal, secado, trituración/molienda y mecanismos de transporte interno. El manejo de combustibles sólidos consume algo de energía con costes de operación y mantenimiento y es vital para el funcionamiento de los sistemas que producen hidrógeno usando energía de combustibles sólidos. La naturaleza de la integración de dichos equipos de manipulación de combustible dentro del sistema debe implicar un desperdicio limitado en todas sus formas (energía, material y coste). Por ejemplo, almacenar el tipo correcto de combustible en un entorno viable reduce los requisitos de energía para el secado y el transporte. El uso de calor residual de varios procesos dentro del sistema para secar materias primas con alto contenido de humedad antes de triturarlas aumenta la producción de energía específica del combustible y la eficiencia energética general del sistema. La separación del aire es crucial para permitir los procesos de combustión y de gasificación que dan como resultado CO_2 gaseoso solo en el escape (después de la separación de hidrógeno). Esto hace que el almacenamiento subterráneo de CO_2 sea mucho más fácil al comprimir solo CO_2 . La eliminación de N_2 del aire también aumenta el tiempo de residencia del gas de síntesis de alta temperatura (syngas) dentro del gasificador. Cuando el N_2 no se elimina del aire, el alto contenido de nitrógeno en el gasificador produce gas de síntesis con un poder calorífico bajo. La gasificación de oxígeno y vapor, por otro lado, puede producir un gas con un poder calorífico medio. Las unidades de separación de aire (ASU) consumen una cantidad considerable de energía eléctrica, hasta un 10% de la de todo el sistema, especialmente en sistemas más grandes que utilizan separación criogénica, por lo que se requiere una evaluación cuidadosa de la necesidad de solo procesos de calidad. Se ha demostrado que las unidades de separación de gases basadas en membranas (membranas de transporte de iones) son más baratas de instalar que la separación de aire criogénica en aproximadamente un 8%, y también consumen menos energía y es probable que prevalezcan en la mayoría de los sistemas productores de hidrógeno en el futuro. Cualquier sistema que produzca hidrógeno implica procesos que necesitan vapor y electricidad de alta calidad, que pueden producirse in situ con una unidad de combustión de lecho fluidizado presurizado. Este proceso es de particular interés cuando se consideran los beneficios energéticos, ambientales y económicos a través de la integración de procesos. Gran parte de la investigación sobre la conversión de combustibles sólidos en hidrógeno se encuentra en sus primeras etapas, pero se espera que los desarrollos se aceleren en un futuro próximo a medida que aumente la demanda de hidrógeno en diversas aplicaciones. Investigaciones recientes sobre procesos para convertir combustibles sólidos en formas gaseosas indican que dichos procesos tienen un

potencial significativo de comercialización y deberían poder alcanzar niveles de producción a escala industrial. Los procesos de conversión primarios en la producción de hidrógeno a partir de combustibles sólidos incluyen procesos directos como gasificación, digestión anaeróbica, fermentación y licuefacción. También existen procesos de lazos químicos directos (DCL) como el ciclo del óxido de hierro y los ciclos termoquímicos indirectos basados en el cloro-cobre y el yodo-azufre. Algunos de estos procesos (ciclos de cobre-cloruro y azufre-yodo) están siendo objeto de una extensa investigación para su desarrollo e implementación comercial. El carbón, la biomasa, los desechos sólidos y el coque de arena petrolífera son combustibles de gasificación potenciales para la producción de gas de síntesis y la síntesis de metanol. Las aplicaciones de estos procesos dependen de las características de la materia prima, el volumen de producción y los procesos de conversión posterior para gestionar los residuos y subproductos. Una revisión de los procesos de descarbonización de combustibles fósiles que van desde el gas natural al carbón ha identificado el potencial comercial de las nuevas tecnologías, lo que sugiere varios usos del carbono sólido después del secuestro de CO_2 . Las eficiencias medias de conversión de energía y exergía del gas de síntesis procedente de la gasificación de combustibles sólidos (76% y 75%, respectivamente) son superiores a las de la producción de hidrógeno (64% y 55%) a partir de la gasificación. Sin embargo, la conversión de carbón a gas de síntesis genera una cantidad significativa de residuos sólidos, y la intensidad del material es mucho mayor para el gas de síntesis que para el gas natural y el hidrógeno (21 y 39 g/g, respectivamente), lo que indica una mayor carga en el medio ambiente que debe tratarse con cuidado. El aumento en los precios del gas natural pueden hacer competitiva la gasificación del carbón y la gasificación de la biomasa, siempre que se superen sus barreras tecnológicas (incluido el procesamiento de materia prima y la posconversión de productos). Una comparación de los procesos de producción de electricidad e hidrógeno, a partir de carbón y gas natural con captura de CO_2 , para diversas tecnologías y para sistemas descentralizados y a gran escala, pone de relieve que una eficiencia energética neta a corto plazo del 32-40% se logra mediante un sistema de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) con costes de producción de 4,7 a 6,3 ct€/kWh. La gasificación del carbón forma el elemento central de los sistemas IGCC y tiene la mayor flexibilidad de combustible de las tecnologías avanzadas para la generación de energía. Las tecnologías actuales de gasificación comercial también están bien adaptadas al uso de biomasa y otras materias primas de bajo valor que tienen altos residuos de cenizas. La gasificación también permite el control y la reducción de emisiones contaminantes gaseosas y un posible enfoque de bajo coste para concentrar las emisiones de CO_2 a alta presión para facilitar el secuestro subterráneo [4].

Actualmente, la gasificación es la única opción comercial a gran escala para convertir sólidos en gases y una de las tecnologías de conversión más limpias para combustibles sólidos. La investigación académica e industrial ha mejorado las capacidades de producción y la eficiencia operativa en los últimos años. La gasificación de combustibles carbonosos que contienen hidrógeno es un método eficaz para la producción de hidrógeno térmico y se considera una tecnología clave en la transición hacia una economía del hidrógeno. La gasificación convierte los combustibles sólidos en gas de síntesis compuesto principalmente por CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , H_2O y otros constituyentes en concentraciones menores. La producción de gas de síntesis ofrece la posibilidad de obtener múltiples productos que se pueden utilizar para diferentes aplicaciones. La gasificación tiene la mayor eficiencia de conversión de energía en relación con otras tecnologías de conversión de combustibles sólidos. En la figura 36 se muestra una versión particular de un proceso de gasificación comercial, como ejemplo de la etapa inicial de conversión de combustible sólido.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

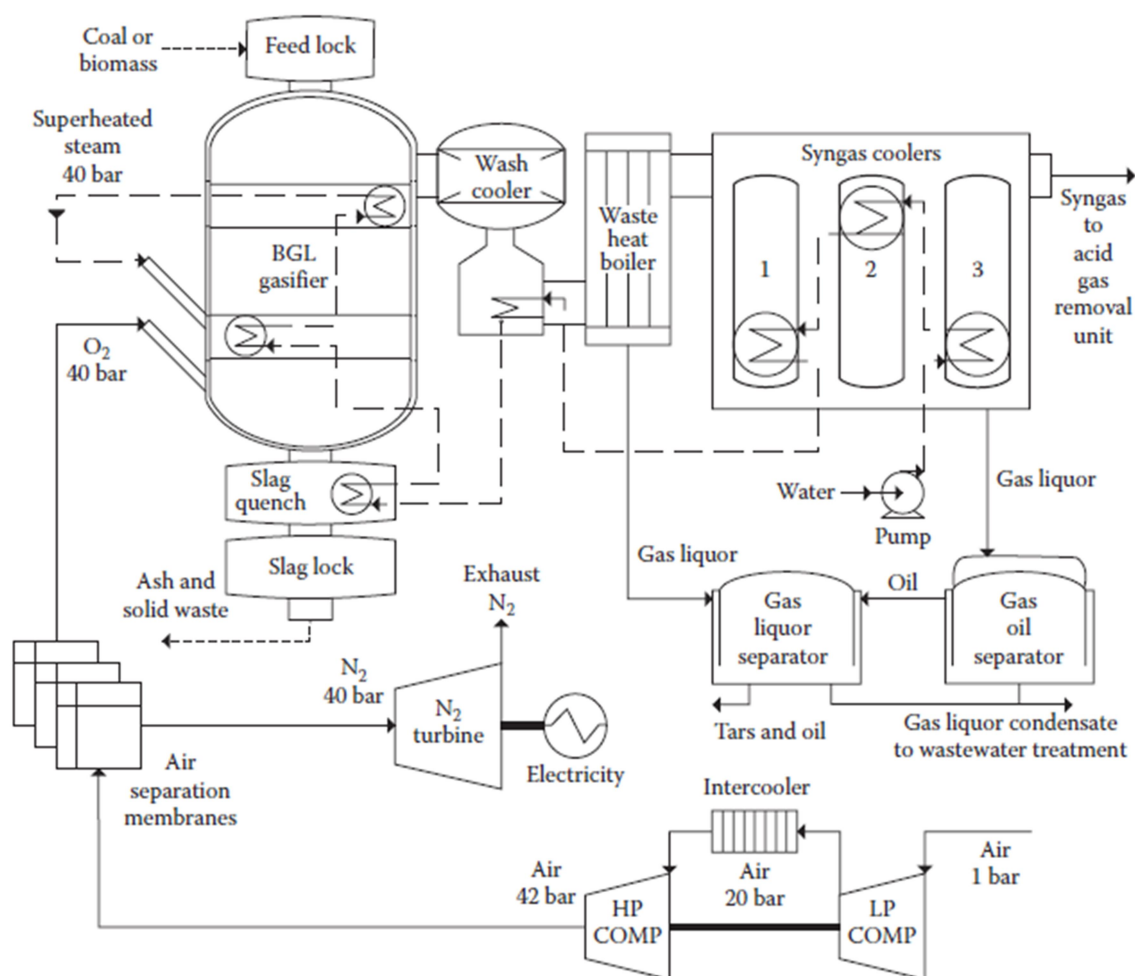


Figura 36 - Proceso de gasificación a escala industrial con gasificador de corriente descendente BGL [4].

La producción de hidrógeno a partir de gas de síntesis es un paso importante en la hoja de ruta de la tecnología del carbón limpio, como lo han realizado muchos países. La gasificación tiene una gran importancia para el carbón y la biomasa seca, mientras que para la biomasa húmeda y las aguas residuales, otros procesos de conversión, como la digestión anaeróbica y la gasificación de agua supercrítica (SCWG), respectivamente, parecen más ventajosos debido al mayor contenido de humedad en la materia prima. El gasificador British Gas-Lurgi (BGL) que se muestra en la figura 36 es un gasificador de escoria de lecho móvil a contracorriente que opera a presiones de 25 bar o más. La vasija del reactor se enfría por agua y tiene un revestimiento refractario. La mezcla de carbón y/o biomasa se alimenta a la parte superior del gasificador a través de un sistema de tolva de bloqueo y reacciona mientras se mueve hacia abajo a través del gasificador. La ceniza/materia mineral del carbón se elimina del fondo del gasificador como escoria fundida a través de un grifo de escoria, luego se enfría en agua y se retira. El vapor y el oxígeno se inyectan a través de toberas cerca de la base del gasificador y reaccionan con el carbón a medida que los gases ascienden. Esta acción en contracorriente da como resultado una gran diferencia de temperatura entre la parte superior e inferior del gasificador. Después de la conversión del gas, la ceniza y el carbón no convertido del carbón/biomasa terminan como escoria y se recogen en el fondo de la esclusa de escoria después del enfriamiento. La temperatura de funcionamiento típica para este tipo de gasificador es de 600 a 1900 °C. El gasificador se puede caracterizar debido a este perfil

de temperatura de forma que podemos establecer una división en zonas de secado, desvolatilización, gasificación y combustión de arriba a abajo, respectivamente. Existen problemas comunes de muchos diseños de gasificadores en los que se produce tanto alquitrán que el coste del equipo de limpieza de gas es varias veces mayor que el coste del gasificador. Los lechos fluidizados suelen producir entre un 0,5% y un 4% de alquitranes, mientras que los gasificadores de biomasa de corriente ascendente producen un 10% de alquitranes. Tanto los gasificadores de corriente ascendente estratificados como los de corriente ascendente top-lit producen niveles de alquitrán mucho más bajos, típicamente del 0,1%. Para el gasificador, se encuentra que el modo de corriente ascendente top-lit proporciona un rendimiento general más satisfactorio; el gasificador BGL (figura 36) pertenece a esta categoría. Los dos factores relacionados con la combustión de mayor impacto en el diseño y funcionamiento del gasificador son (1) la reactividad del combustible y (2) el flujo de escoria a medida que corre por las paredes refractarias y sale por el fondo del reactor por gravedad. Un gas producto de gasificación con un contenido de alquitrán por debajo del límite objetivo de 2 g/m^3 solo se puede lograr en condiciones especiales en términos de diseño y operación del gasificador, así como de las características de la materia prima. Una evaluación del rendimiento de un gasificador que funciona sin precalentamiento del aire y que utiliza un combustible con un contenido de humedad más alto (más del 10% de humedad por peso) demuestra los beneficios del precalentamiento del aire a alta temperatura. Dado que se pueden gasificar todos los tipos de carbón, la gasificación parece prometedora para la producción de hidrógeno a partir del carbón. Las plantas de gasificación también son ventajosas, en comparación con otras alternativas a base de carbón, para la captura de CO_2 como se mencionó anteriormente. Las influencias en la producción de hidrógeno de la temperatura de funcionamiento del gasificador, la presión y el tipo de carbón, y la relación vapor-carbono que se han examinado en función del equilibrio químico sugieren que la presión de funcionamiento en el gasificador se mantenga entre 20-30 *bar* para mejorar la presión parcial de CO_2 y la eficiencia de la captura. La temperatura adecuada del gasificador está entre 625 y 850 °C, para lo cual se puede obtener más del 70% de hidrógeno con una eficiencia de producción del 46,45%. El sistema general también cogenera hidrógeno y energía con emisiones cercanas a cero. También existe un nuevo gasificador de lecho fluidizado equipado con sondas de muestreo refrigeradas por agua para medir las concentraciones axiales de gas a varias alturas de gasificador. Se observan tres zonas distintas en el gasificador. En la primera zona (el tercio inferior de la distancia al distribuidor), con una temperatura inferior a 950 °C, dominan las reacciones de combustión y gasificación del carbón. En la segunda zona, con una temperatura entre 800 y 900 °C, los productos de desvolatilización se combinan con las reacciones de gasificación del residuo carbonoso. La tercera zona con una temperatura de 800 °C e e incluso inferior, es donde se producen las variaciones en los principales componentes del gas debido a la reacción del WGS. En el caso de un gasificador de lecho fluidizado, el combustible se gasifica en un lecho de pequeñas partículas fluidizadas por un medio de gasificación adecuado tal como aire o vapor. La preocupación por el cambio climático ha aumentado el interés por la gasificación, por lo que los gasificadores de lecho fluidizado son particularmente populares, ocupando casi el 20% del mercado. Los gasificadores de lecho fluidizado se dividen en los siguientes dos tipos principales: (1) burbujeantes y (2) circulantes. Dependiendo del combustible y la aplicación, el gasificador opera a una temperatura dentro del rango de 800 a 1000 °C y en condiciones atmosféricas y presurizadas. El gas caliente del gasificador pasa a través de un ciclón, que separa la mayoría de las partículas sólidas asociadas con el gas y las devuelve al fondo del gasificador para su recirculación. Un precalentador de aire ubicado debajo del ciclón eleva la temperatura del aire de gasificación y controla indirectamente la temperatura dentro del gasificador [4].

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

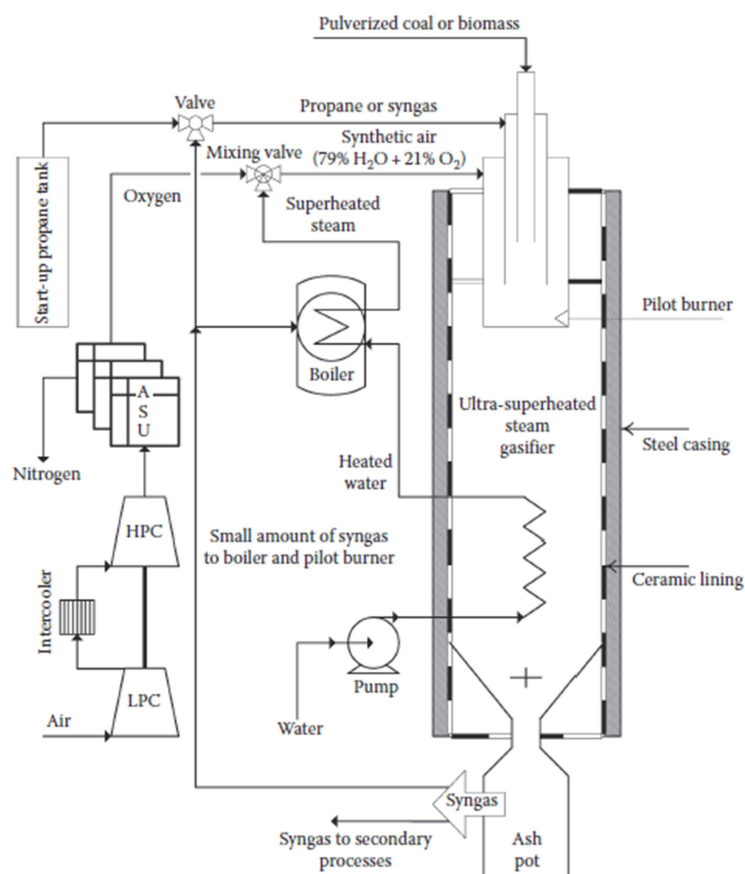


Figura 37 – Gasificación con corriente de vapor ultrasobrecalentado [4].

Un nuevo método para gasificar materiales carbonosos en gas de síntesis comprende la formación de una composición de vapor ultrasobrecalentado (USS) que contiene principalmente vapor de agua, CO_2 y radicales libres altamente reactivos. El USS a temperaturas que oscilan entre 1316 y 2760 °C es una llama clara e incolora; cuando entra en contacto con materiales carbonosos (materia prima), se produce una rápida gasificación para formar un gas de síntesis. El gas de síntesis generado a partir de la gasificación USS tiene una fracción de hidrógeno más alta (más del 50%) que otros procesos de gasificación. Cuando se utiliza dentro de un sistema IGCC, la eficiencia general es menor, lo que sugiere que la gasificación USS es más adecuada para la producción de hidrógeno que para la generación de energía. El gasificador USS es un reactor cilíndrico largo con una carcasa de acero para el funcionamiento a alta presión (por encima de 30 bar) y un revestimiento de cerámica para resistir las altas temperaturas de hasta 2500 °C. El carbón pulverizado o la biomasa se alimenta desde la parte superior a un quemador piloto como se muestra en la figura 37, que inicia con algo de propano ayudado por aire la llama de alta temperatura, que es una combinación de 79% de vapor y 21% de oxígeno. La llama desintegra el hidrógeno del vapor, lo que permite que el gas de síntesis tenga una fracción de hidrógeno más alta (más del 50%) que otros procesos de gasificación. El reactor también genera una enorme cantidad de calor, lo que permite la autogeneración de vapor. La llama se mantiene utilizando una parte del gas de síntesis generado. La ASU es obligatoria para este tipo de gasificador, ya que el mayor porcentaje de hidrógeno depende de la composición del aire sintético; por tanto, el oxígeno se vuelve importante para la combustión a alta temperatura. Esto se suma al requisito de potencia de los compresores, a menos que se utilice una separación basada en

membranas. El proceso USS se basa en quemadores, no en reacciones, lo que ofrece al usuario final una amplia variedad de diseños de reactores. No hay reacciones de oxidación exotérmica dentro del reactor. Aguas abajo de la envoltura de vapor USS, la gasificación se convierte en un proceso de gasificación y/o reformado con vapor exclusivamente resistente a la producción de alquitranes. No se produce escoria de cenizas a pesar de las temperaturas muy altas, lo que hace que el proceso USS sea ideal para la producción de hidrógeno a pequeña escala.

La gasificación por plasma es otro proceso para producir gas de síntesis rico en hidrógeno. El proceso no tiene limitaciones en cuanto a las características de la materia prima y tiene requisitos más pequeños de aire/oxígeno y es un proceso de pirólisis que se está volviendo comercialmente popular en las instalaciones de gestión de residuos sólidos de todo el mundo. Se utiliza principalmente para la eliminación eficiente y limpia de residuos sólidos y basura municipales. Cuando el carbón se gasifica en un ambiente de vapor y aire en condiciones de arco de plasma, se mejora la producción de hidrógeno. Se estima que el entorno con vapor aumenta la producción de gas de síntesis entre un 30% y un 40% para la gasificación por plasma en comparación con un ambiente de aire. Los esfuerzos en el desarrollo de procesos y la optimización energética para la gasificación por plasma de lodos de depuradora han sugerido que un contenido de humedad en peso de aproximadamente 0,4 produce un máximo de hidrógeno con menos CO , para 0,3 mol/mol de residuos secos a una temperatura de 1273 K. Pero a un contenido de humedad más bajo (alrededor de 0,1) para casi la misma cantidad de hidrógeno producido, también se produce una cantidad igual de CO , lo que permite una mayor producción general de hidrógeno, a través del proceso WGS. El tratamiento de aguas residuales mediante gasificación por plasma indica que la integración de los procesos de pre-secado y producción de energía eléctrica (o hidrógeno) no solo es autosuficiente desde el punto de vista energético, sino que conduce a la disponibilidad de energía eléctrica adicional para la distribución. El principal obstáculo para el desempeño de la gasificación por plasma es la cantidad de humedad en la materia prima. El contenido de humedad de la materia prima no es crítico para la producción de hidrógeno, aunque sí lo es para la generación de electricidad. El modelo de equilibrio basado en gasificación por plasma demuestra que una entrada de 250 toneladas/día de lodos de depuradora con 68% de humedad produce una potencia eléctrica neta de 2,85 MW. En la medida que estos sistemas sean más aceptados y sus diseños más simples, es probable que su uso se extienda. El gas de plasma utilizado en los gasificadores para la vitrificación también pertenece a esta categoría y puede resultar en una reducción significativa del volumen de residuos, que varía desde aproximadamente 5:1 para la entrada de cenizas hasta un máximo de 50:1 para los residuos sólidos. Se puede lograr una mejor solución usando aire como gas de plasma y agregando oxígeno para mantener la gasificación residual. Entonces, la eficiencia de gasificación por plasma es del 69%.

La combustión en bucle químico (CLC), desarrollada a mediados de la década de 1990, utiliza un óxido metálico como portador de oxígeno para la combustión. El combustible, principalmente gases de composición similar al gas de síntesis, reduce el óxido metálico al metal correspondiente a baja temperatura en el primer reactor. En un segundo reactor, el metal se oxida usando oxígeno en aire húmedo a alta temperatura para formar el óxido metálico, que se recicla al primer reactor. El hidrógeno se produce a partir del agua en el segundo reactor. Durante la reacción en el primer reactor, el oxígeno del metal se transfiere al carbono del combustible formando CO_2 y agua. El agua se condensa para separar el CO_2 y enviarlo al almacenamiento. Este proceso presenta un mayor potencial de separación de CO_2 en comparación con la separación por membranas del CO_2 . En estos procesos se sugiere que se puede lograr una eficiencia máxima de conversión de carbón a hidrógeno del 80% utilizando DCL de carbón. Algunos problemas con este proceso incluyen problemas de temperatura relacionados con el óxido metálico

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

(temperaturas muy altas desestabilizan la estructura) y dimensionamiento del reactor para controlar las velocidades de reacción. El análisis de exergía permite evaluar las eficiencias y pérdidas significativas para los sistemas de energía e identificar las correspondientes mejoras de diseño. Tal análisis sugiere que la eficiencia energética neta de un sistema de generación de energía que incorpora CLC excede la de un sistema de energía convencional al reducir las irreversibilidades de la combustión. De los diversos óxidos metálicos que se pueden utilizar para el proceso redox del gas de síntesis, el óxido de hierro (Fe_2O_3) ha sido identificado como el que permite la conversión más alta de gas de síntesis en productos de combustión (CO_2 y agua) junto con una alta conversión de vapor a hidrógeno. Existen dos configuraciones o sistemas, SCL y DCL. La principal diferencia en el sistema DCL (figura 39) en relación con el sistema SCL (figura 38) es la ausencia del gasificador y la adición de un reactor de combustible. En teoría, el sistema DCL es mejor que el sistema SCL en la producción de más hidrógeno con una entrada de oxígeno baja, pero esta observación no se ha confirmado a gran escala [4].

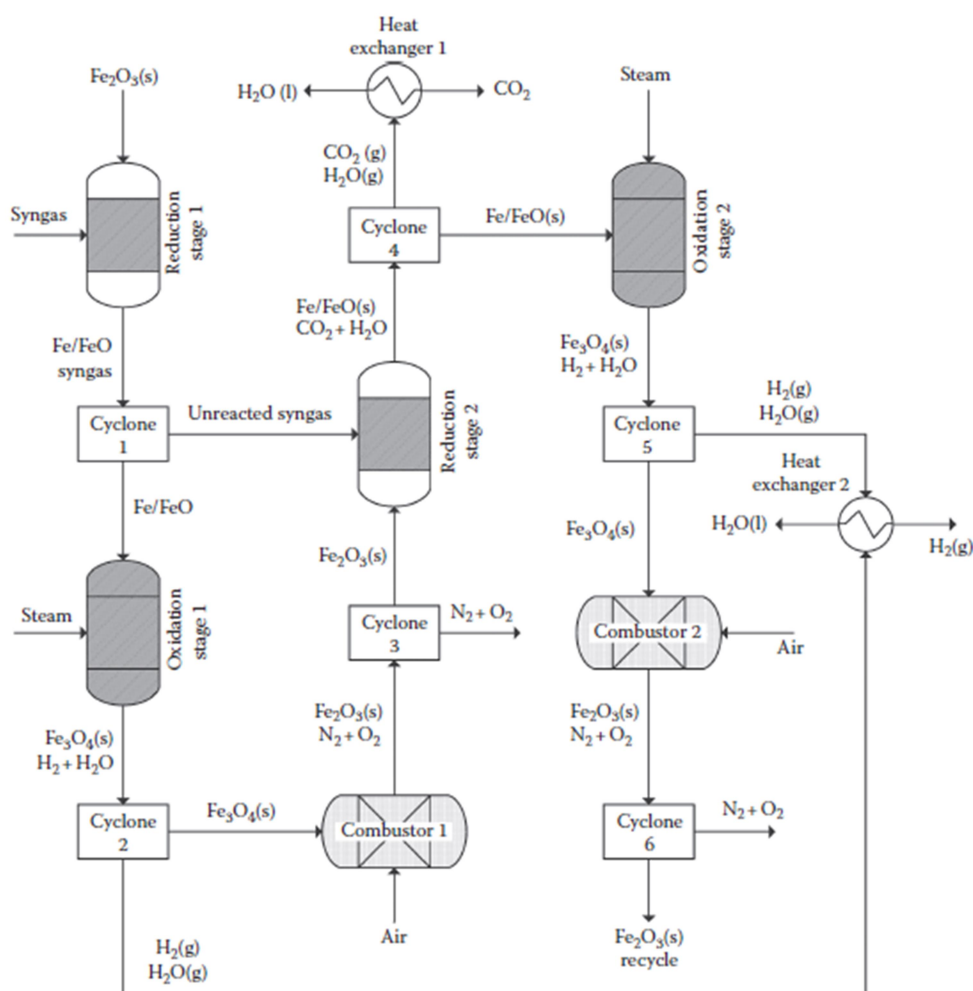


Figura 38 – Obtención de gas de síntesis por proceso de lazo químico SCL [4].

La producción de hidrógeno a partir de metanol derivado del carbón a través de ATR tiene menos trazas de impurezas que otros procesos de producción de hidrógeno a base de carbón, principalmente debido a la mayor temperatura de operación generada por la etapa de oxidación parcial como se muestra en la figura 40. Se ha demostrado que el

metanol a base de carbón tiene mayores cantidades de trazas de hidrocarburos que el metanol de grado químico derivado del gas natural, por lo que la producción de hidrógeno a partir de metanol derivado del carbón a través de ATR es factible considerando las aplicaciones de celdas de combustible.

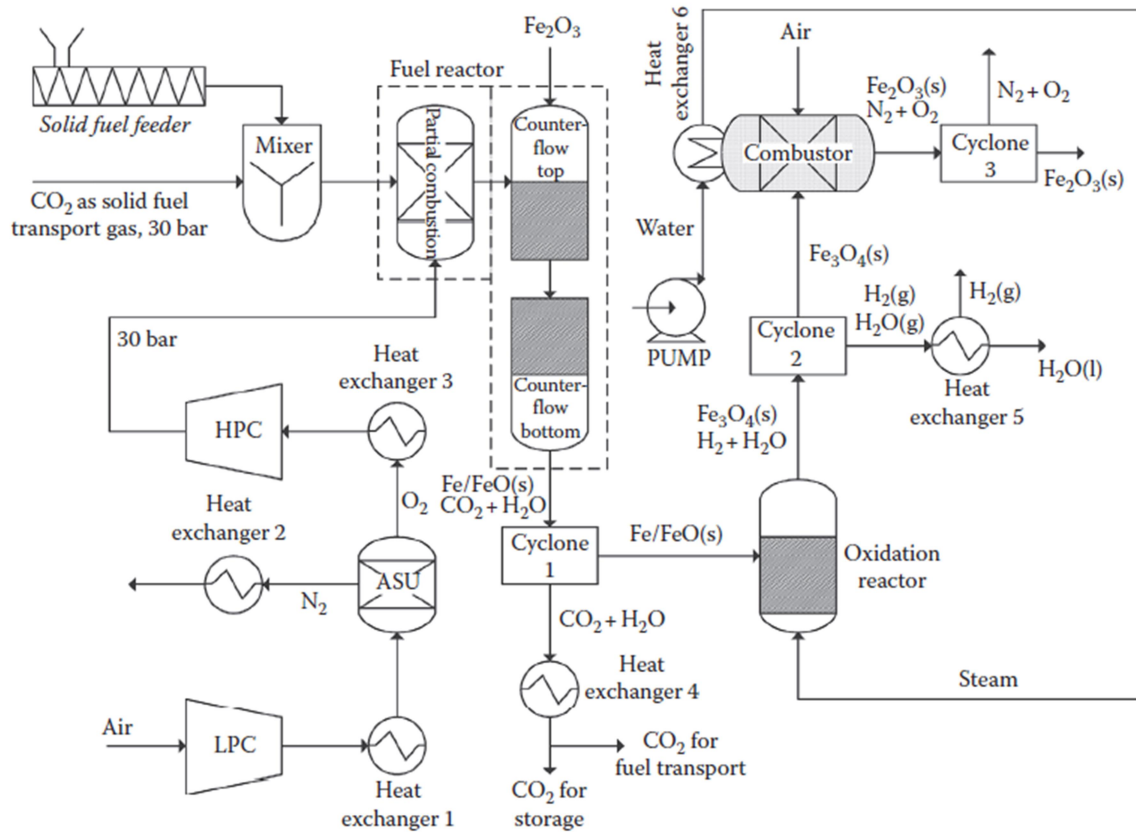


Figura 39 – Proceso DCL sin gasificación [4].

El gas natural y los gases de la termólisis del petróleo y el carbón se pueden descomponer térmicamente para fabricar hidrógeno y materiales de carbono depositados en forma de vapor, en forma de nanopartículas, materiales fibrosos o sólidos de carbono pirolítico. La termólisis del carbón puede producir hidrógeno a partir de gas de horno de coque y materiales de carbón a partir de coques fabricados. La fabricación combinada de materiales de hidrógeno y carbono sería económica si el valor de mercado de los materiales de hidrógeno y carbono sólido fuera mayor que el valor del carbón como combustible. El ATR utiliza oxígeno y CO_2 o vapor en una reacción con CH_4 para formar gas de síntesis. La reacción tiene lugar en una sola cámara donde el CH_4 se oxida parcialmente. La reacción es exotérmica debido a la oxidación. Cuando el ATR usa CO_2 , la relación H_2/CO producida es 1:1; cuando el ATR usa vapor, la relación H_2/CO producida es 2.5:1. La temperatura de salida del gas de síntesis se encuentra entre 950 y 1100 °C, y la presión de salida puede llegar a los 100 bar. La principal diferencia entre el SMR y el ATR es que el SMR no utiliza oxígeno. La ventaja del ATR es que se puede variar la relación H_2/CO , lo que es particularmente útil para producir algunos biocombustibles de segunda generación, como el dimetiléter que requiere una relación H_2/CO 1:1. Para la generación de hidrógeno, el uso de vapor en el flujo de procesos en el

sistema ATR se muestra en la figura 40. Las líneas discontinuas en la figura 40 denotan el SMR, mientras que las líneas continuas denotan el proceso ATR.

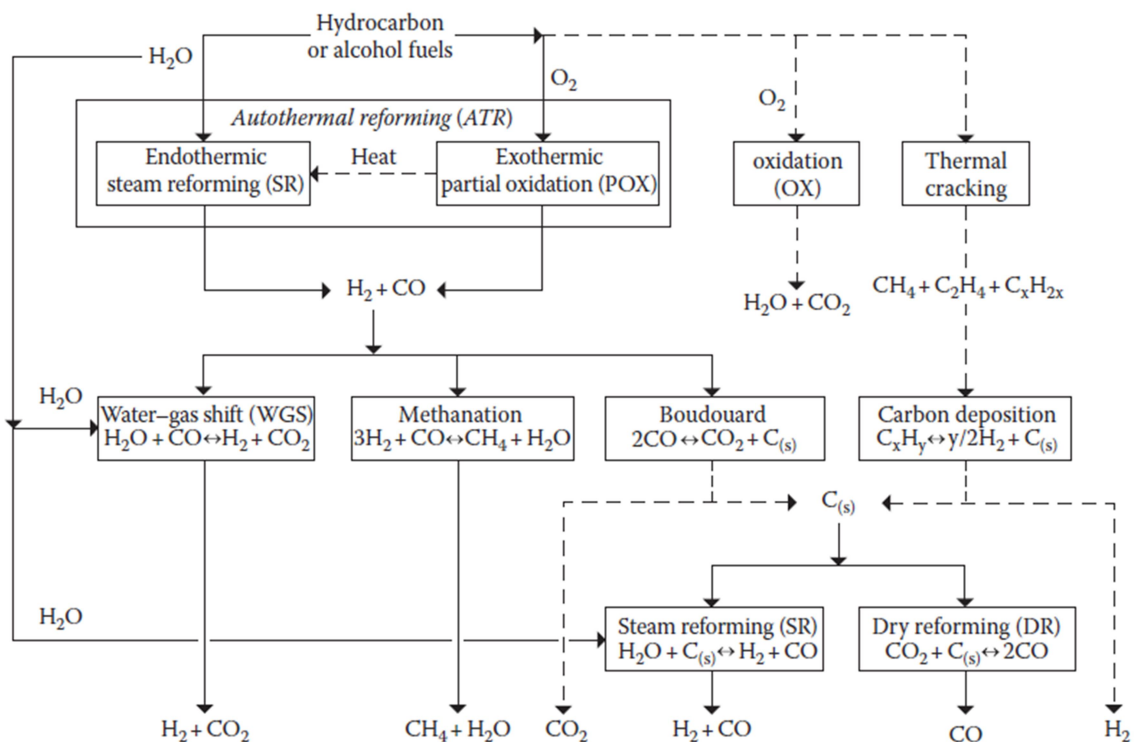


Figura 40 - Esquema de flujo de posibles reacciones que tienen lugar dentro del proceso ATR [4].

El hidrógeno se genera a partir del proceso de gasificación y está disponible en el gas de síntesis, pero debe separarse antes y después de la reacción de WGS. El bucle químico no requiere separación física de hidrógeno, ya que es un proceso termoquímico y permite una separación más económica. Después de que se separa el hidrógeno, todavía contiene otros elementos gaseosos en cantidades más pequeñas que deben eliminarse para obtener hidrógeno altamente purificado. Actualmente, existe un creciente interés en la reacción WGS debido a su importancia en la transformación de combustibles en hidrógeno para su uso en pilas de combustible. Dado que la gasificación de biomasa produce proporciones relativamente altas de H_2/CO , se pueden lograr contenidos de hidrógeno más altos utilizando catalizadores de desplazamiento del CO comerciales en dos reactores de lecho fijo operados en serie: un reactor de desplazamiento de alta temperatura (HTSR) para una reacción rápida y un desplazamiento de baja temperatura reactor (LTSR) para cambiar el equilibrio termodinámico a niveles muy bajos de CO. La reacción de desplazamiento de alta temperatura aprovecha una cinética más rápida a temperaturas elevadas para convertir aproximadamente el 75% del CO en H_2 . Sin embargo, la conversión está limitada por el equilibrio termodinámico, que favorece la formación de hidrógeno a bajas temperaturas. En consecuencia, el gas se enfría ligeramente y se pasa a través de un segundo LTSR para convertir la mayor parte del CO restante en H_2 . Los reactores WGS de la figura 41 están dispuestos para obtener la máxima producción de hidrógeno. La reacción WGS, se lleva a cabo en dos reactores colocados en serie, incluyendo un HTSR y un LTSR. Estos reactores funcionan a temperaturas de aproximadamente 350 a 400 °C y 190-210 °C, respectivamente. Los catalizadores empleados para mejorar la velocidad de reacción son tolerantes al azufre, lo que permite que la unidad de eliminación de azufre esté aguas abajo de las unidades

de desplazamiento. El gas de síntesis que sale del LTSR se enfría a la temperatura de funcionamiento de la unidad de eliminación de gas ácido (AGR). La relación vapor-carbono en los reactores WGS se define como la relación entre el caudal másico del carbón de alimentación y el caudal másico de la entrada de agua a las unidades de desplazamiento, en el rango 0.6-1.2. Se supone que la entrada de la fracción de masa al HTSR es de 0.67. El proceso de alquitrán catalítico en combinación con reactores WGS de alta y baja temperatura mejora el hidrógeno en el gas crudo de 5.8 a 8.8% en volumen a tan alto como un 27-29% en volumen. La concentración de CO de 13 a 15% en volumen en el gas crudo se reduce a menos del 0.5% en volumen. La conversión de CO en el WGS de alta temperatura alcanza el 75-80%, mientras que la conversión de CO por la combinación de reactores de WGS de alta y baja temperatura supera el 95% [4].

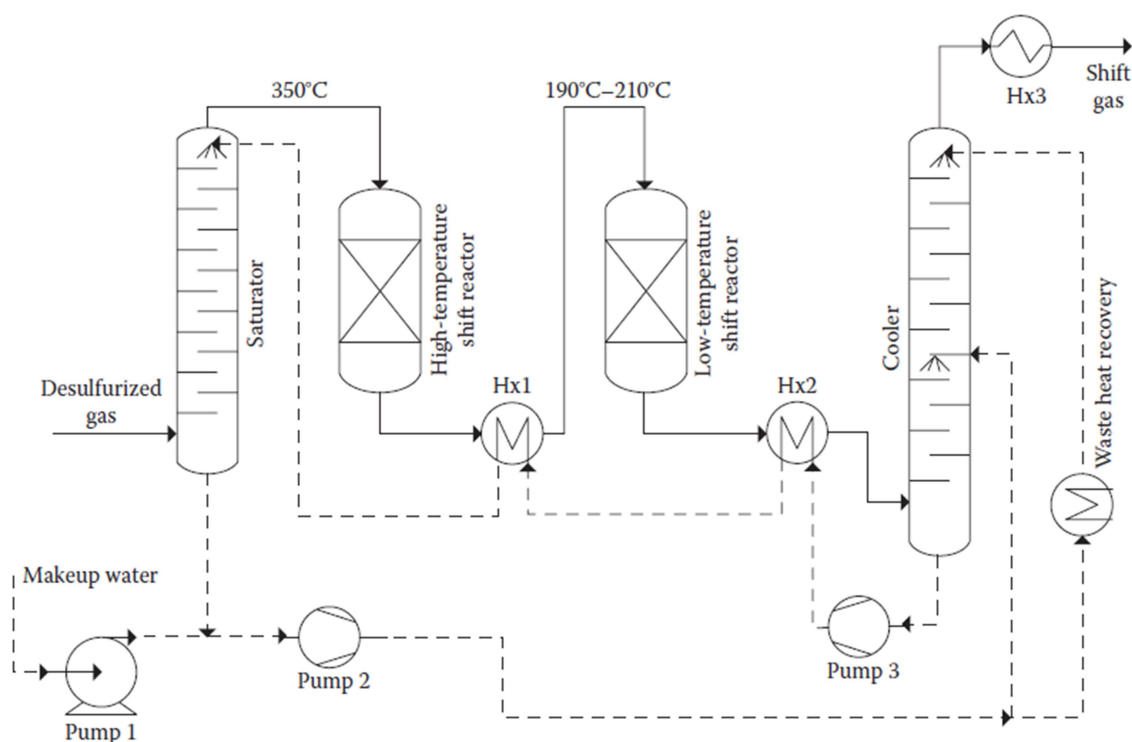


Figura 41 – Proceso WGS [4].

La separación de gases utilizando membranas de varios tipos, principalmente diferenciadas por el material de la membrana, es un campo en rápida evolución. Los materiales comerciales más comunes para las membranas incluyen sustancias metálicas, cerámicas y poliméricas y, recientemente, nanotubos o poros a base de carbono en arreglos de malla compacta. El uso de membranas en los ciclos de potencia y la producción de combustible utilizando combustibles fósiles mediante la integración de tecnologías de membranas no se habían explotado completamente pero se han ido desarrollando varios trabajos de integración, incluida la optimización del diseño y las evaluaciones de viabilidad mediante análisis tecnoeconómicos de las membranas para los sistemas de producción de energía y combustible. También se han revisado recientemente nuevos procesos de combustión con integración de membranas porosas, proporcionando una imagen más amplia de las aplicaciones de membranas en los procesos de conversión de energía: principalmente separación de aire y separación de CO_2 y H_2 . De las tecnologías no criogénicas actuales para la separación de oxígeno, las

membranas proporcionan medios limpios, eficientes y económicos para producir oxígeno. Las membranas densas cerámicas conductoras iónicas o conductoras iónicas y electrónicas son de particular interés debido a su selectividad del 100% para el oxígeno, con un flujo de tres a cuatro órdenes de magnitud más alto que las mejores membranas orgánicas. Las membranas de separación de carbono son membranas de fibra hueca de cerámica que ofrecen una buena alternativa. Las membranas cerámicas de fibra hueca no están disponibles comercialmente en la actualidad, principalmente debido a la falta de técnicas para producir la membrana cerámica con una capa de separación fina y densa en forma de fibra hueca. Las membranas de fibra hueca se producen con frecuencia a partir de materiales poliméricos y pueden proporcionar un área de membrana más alta por unidad de volumen de empaque, logrando densidades de hasta $8000\text{--}10000\text{ m}^2/\text{m}^3$. Sin embargo, esta configuración rara vez se usa en membranas cerámicas debido a su escasa resistencia mecánica. Un esfuerzo inicial de separación de gases, mediante el desarrollo de membranas de fibra hueca de vidrio, produjo membranas que eran demasiado frágiles para usos industriales. Se han realizado muchos otros intentos para desarrollar técnicas de fabricación de membranas cerámicas de fibra hueca. Un proceso fundamental para la separación no criogénica de gases industriales es la permeación, que implica la difusión de una sustancia en solución a través de una barrera o membrana. La permeabilidad es la capacidad de un material poroso (membrana) para transmitir un fluido. Las membranas utilizadas para la simulación de permeación pueden ser una o una combinación de películas delgadas, densas y continuas formadas a partir de polímeros o acetato de celulosa. La separación de un componente en una mezcla de gases se lleva a cabo en tres etapas, en las que el componente se disuelve en la pared de la membrana, se difunde a través del material de la membrana y se desorbe en el lado opuesto de la pared de la membrana. El desempeño operativo de cualquier membrana polimérica se caracteriza por dos factores: (1) permeabilidad (que define la productividad, la velocidad de transporte para una especie dada en la corriente de alimentación y, por lo tanto, el coste del sistema) y (2) selectividad (que a su vez define la recuperación o pureza de la corriente seleccionada). Para la separación del oxígeno del aire, el N_2 es más permeable que el O_2 debido a la mayor fracción molar de N_2 en el aire, mientras que el H_2 es más permeable que el CO_2 debido a la menor fracción molar del CO_2 en la corriente de gas de escape después de la reacción de WGS.

La calidad del hidrógeno producido puede ser un problema importante para las aplicaciones en automoción. La unidad de adsorción por cambio de presión (PSA) produce hidrógeno con un 99,999% de pureza, funciona a más de 20 bar y alcanza eficiencias de separación de H_2 en el rango de 85 a 90%. El gas de purga de PSA (gas residual) se puede utilizar para recalentar vapor o se puede quemar para generar energía en un ciclo combinado de turbina de gas. Las nuevas plantas de hidrógeno se diseñan casi invariablemente utilizando PSA para la purificación final del hidrógeno. La PSA se basa en la diferencia en el comportamiento de adsorción entre diferentes moléculas. El proceso separa los componentes de una corriente de gas mediante adsorción selectiva a un sólido a alta presión y posterior desorción a baja presión. Esta adsorción/desorción es un proceso por lotes, pero al colocar dos lechos en paralelo, funciona de forma casi continua. Mientras que la adsorción tiene lugar en un lecho, en el otro se aplica la desorción. Primero, el carbón activado en el conjunto de lechos adquiere por adsorción selectivamente casi todo el CO_2 y todo el H_2O . El gas restante pasa luego al segundo conjunto de lechos que contiene un tamiz molecular de zeolita, que adquiere por adsorción selectiva esencialmente todos los compuestos restantes y algo de hidrógeno. La recuperación general de hidrógeno aumenta al reciclar parte del gas por desorción en los segundos lechos. Existe una compensación en el sentido de que el gas reciclado debe recomprimirse y enfriarse a una temperatura cercana a la ambiente, lo que aumenta los costes operativos y de capital, y también se necesitará una unidad de PSA un poco

más grande. Al igual que con el circuito de síntesis de metanol, parte del gas reciclado debe purgarse para evitar la acumulación de CH_4 y otros gases distintos del hidrógeno. Se pueden alcanzar tasas de recuperación superiores al 90% y la pureza del producto es extremadamente alta: 99,999%. En la PSA, especies distintas del hidrógeno se adsorben selectivamente en un adsorbente sólido, por ejemplo, carbón activado y zeolita, a una presión relativamente alta al poner en contacto el gas con el sólido en una columna empaquetada para producir una corriente de gas rico en hidrógeno. Las especies adsorbidas luego se desorben o salen del sólido bajando la presión y purgando con el hidrógeno producido de alta pureza, y se genera el gas residual de la PSA. El flujo continuo de producción se mantiene mediante el uso de múltiples lechos de adsorción debidamente sincronizados. En una instalación de adsorción por cambio de presión (PSA) para la purificación de H_2 , las impurezas se adsorben a alta presión, mientras que el H_2 pasa a través del recipiente adsorbedor. Cuando el recipiente está lleno, se desconecta del proceso y se disminuye la presión, liberando así la mayoría de las impurezas. Se necesita una pequeña fracción del H_2 producido para purgar y regenerar los adsorbedores, por lo que la recuperación de H_2 se limita a aproximadamente el 90%. El gas de escape del recipiente del adsorbedor consiste en CO_2 , H_2 de purga, CH_4 sin reformar, algo de CO y fracciones menores de otras impurezas. La PSA es un proceso por lotes, pero al usar múltiples adsorbedores, es posible proporcionar flujos constantes. La caída de presión del H_2 suele ser de aproximadamente 0.5 bar. No hay necesidad de energía, aportación de calor ni productos químicos.

Cuando se produce hidrógeno a partir del carbón, se liberan contaminantes de diversas formas en diversas etapas de la conversión a la superficie de la Tierra y a la atmósfera inferior. Solo los gases que se forman en grandes cantidades, como el H_2S , el sulfuro de carbonilo (COS) y el CO_2 , y los sólidos, como las cenizas, los alquitranes y otros desechos sólidos no energéticos, se analizan como parte de los procesos de control de la contaminación. Estos deben gestionarse para un medio ambiente sostenible sin daños a largo plazo al equilibrio en el ecosistema. Algunas de las medidas principales en el manejo de estos desechos peligrosos que resultan en el uso de carbón y otros combustibles fósiles sólidos mejoran la sostenibilidad de los sistemas de producción de hidrógeno que utilizan combustibles sólidos. El azufre aparece como SO_2 (solo en procesos de combustión), H_2S y COS en el gas de síntesis después de la conversión energética de combustibles sólidos ricos en azufre (todos combustibles fósiles sólidos). El azufre en el carbón crudo se convierte en H_2S y COS en el gasificador, y la mayor parte del COS se convierte en H_2S en los reactores WGS. En sistemas sin el proceso WGS y la eliminación de CO_2 , el COS se hidroliza típicamente a H_2S en un lecho catalítico a aproximadamente 200 °C. Las unidades de eliminación de gases ácidos AGR (que se muestran en la figura 42) se basan en la absorción química y la absorción física para configuraciones atmosféricas y presurizadas, respectivamente. La AGR elimina el 99,9% del H_2S , que se convierte en azufre elemental a través de plantas de tratamiento Claus y Shell Claus. Se supone que la eficiencia de la unidad de captura de CO_2 es igual al 95%. Antes de la captura de CO_2 , el H_2S se elimina del gas de síntesis (que contiene 0.6% de H_2S en volumen) mediante absorción física mediante polietilenglicol (Selexol). Los reactores WGS incluidos en plantas de H_2 y plantas eléctricas con captura de CO_2 elevan en gran medida (en relación con las plantas eléctricas con venteo de CO_2) la relación CO_2/H_2S en el gas de síntesis y, por lo tanto, promueven una importante captura de CO_2 junto con el H_2S en la torre de absorción del H_2S . Dado que esencialmente todo el azufre de la materia prima del gasificador se convierte en H_2S , la cantidad de H_2S producida depende totalmente del contenido de azufre de la materia prima. Hay que tener en cuenta que el carbón tiene un contenido de azufre relativamente alto, mientras que la biomasa tiene un contenido de azufre relativamente bajo. Generalmente, los procesos AGR reducen el contenido de H_2S del gas de síntesis a menos de 4 ppm, lo que significa que,

en esencia, todo el H_2S producido en el gasificador debe procesarse en el sistema de recuperación de azufre.

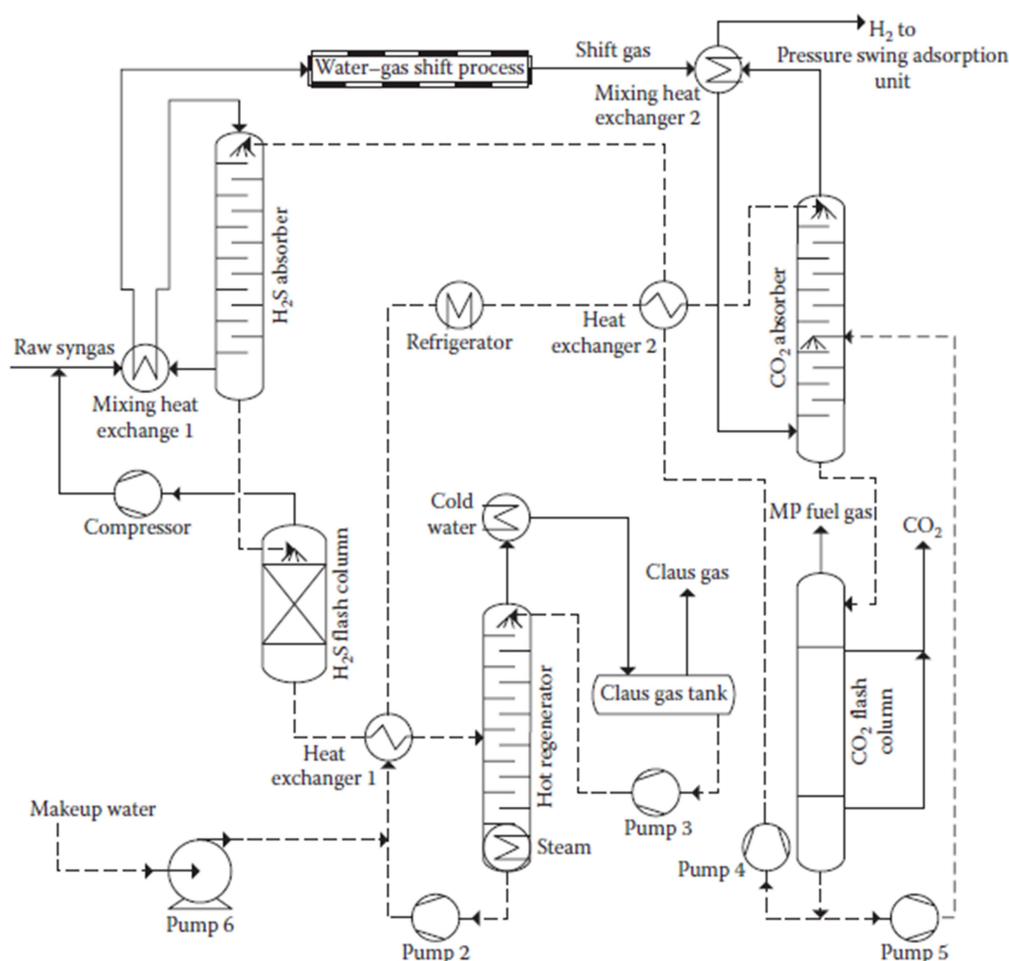


Figura 42 – Proceso AGR [4].

El tipo de sistema de recuperación de azufre requerido depende de la eficiencia de recuperación de azufre requerida, la cantidad de azufre que se eliminará y la concentración de H_2S en el gas ácido. La eficiencia de remoción/recuperación de azufre requerida variará según la ubicación; sin embargo, la industria de la gasificación afirma que la tecnología tiene una contaminación casi nula, por lo que necesita que la industria instale la mejor tecnología de control disponible. Actualmente, se pueden lograr eficiencias de eliminación de H_2S del 99,9% de forma económica.

La presencia de alquitranes en el gas producto es un desafío importante en la utilización comercial del carbón y el gas de biomasa (gas de síntesis) como fuente de energía sostenible. El alquitrán se forma en el gasificador y comprende un amplio espectro de compuestos orgánicos, que generalmente consta de varios anillos aromáticos. Los alquitranes simplificados se pueden separar en alquitranes pesados y ligeros. Los alquitranes pesados se condensan a medida que desciende la temperatura del gas y provocan incrustaciones notables, pérdida de eficiencia y paradas de planta no programadas. El punto de rocío del alquitrán, es decir, la temperatura a la que los alquitranes comienzan a condensarse, es un factor crítico. Los alquitranes ligeros como el fenol o el naftaleno tienen una influencia limitada sobre el punto de rocío del alquitrán.

pero no son menos problemáticos. Los alquitranes ligeros como el fenol contaminan químicamente el agua de purga de los condensadores y depuradores acuosos aguas abajo. El naftaleno es importante ya que se sabe que cristaliza en la entrada de los motores de gas, lo que aumenta las necesidades de mantenimiento y servicio. La limpieza convencional de alquitrán gaseoso se basa en un lavado en húmedo y en una limpieza en húmedo con un precipitador electrostático. En algunos procesos nuevos, el principio de eliminación de alquitrán se basa en un lavador de múltiples etapas en el que el gas se limpia con un aceite de lavado especial. En la primera etapa, el gas se enfría con aceite de lavado. Las partículas pesadas de alquitrán se condensan y se recogen, después de lo cual se separan del aceite de lavado y se pueden reciclar al gasificador. En la segunda etapa, los alquitranes gaseosos más ligeros se absorben con aceite de lavado. En la columna de absorción, el aceite de lavado está saturado por estos alquitranes ligeros. Este aceite saturado se regenera en un stripper. Se utiliza aire caliente o vapor para quitar los alquitranes del aceite de lavado. Todos los alquitranes pesados y ligeros se pueden reciclar al gasificador, donde se destruyen y contribuyen a la eficiencia energética. Las corrientes de residuos de alquitrán se reciclan de manera eficiente de esta manera. El gas de síntesis en bruto generado en un gasificador de oxidación parcial también incluye hollín de carbono que se elimina y recupera del gas de síntesis mediante lavado con agua. El agua de lavado contiene uno o más tensioactivos de alta temperatura que permiten mayores concentraciones de hollín en la zona de enfriamiento de lavado con agua del gasificador. El hollín de carbón se separa del agua de lavado con la ayuda de aceite de lavado. La separación del hollín de carbono del agua de lavado se mejora con la ayuda de uno o más tensioactivos que hacen que las partículas de hollín sean hidrófobas y oleófilas. El hollín de carbono recuperado se recicla finalmente al gasificador para recuperar el valor energético del carbono durante la reacción de oxidación parcial. La eficiencia energética global del proceso de gasificación se puede aumentar al eliminar la totalidad o una parte significativa del agua de la mezcla de hollín antes de reciclar el hollín. La separación del hollín del agua permite la regulación independiente de las corrientes de reciclaje de hollín y agua, dependiendo de las condiciones de reacción en el gasificador. Otras partículas sólidas de la mayoría del gas de síntesis se eliminan en varias etapas. Las partículas de carbón se recogen en un enfriador de gas de síntesis y en ciclones y se reciclan al gasificador. La escoria del gasificador se enfría con agua y se retira a través de una tolva de bloqueo. El gas de síntesis se apaga con agua enfriada limpia reciclada. Luego, el gas de síntesis crudo se desempolva en filtros de vela de cerámica. La ceniza fundida se extrae y se apaga con agua en el fondo de la mayoría de los gasificadores. La ceniza se extrae comúnmente del gasificador mediante una rejilla giratoria y se despresuriza en una tolva de bloqueo.

El desafío actual para el uso de combustibles sólidos carbonosos en la producción de hidrógeno es la captura, eliminación/almacenamiento y uso del CO_2 de una manera ambientalmente viable. El hidrógeno de diversas corrientes de gas, posterior a la limpieza y separación de partículas, se acompaña de CO_2 , que puede almacenarse y utilizarse para diferentes aplicaciones. Después de enfriar aún más el gas de síntesis de los gasificadores, el H_2S se elimina del gas de síntesis utilizando un disolvente físico (Selexol) y el CO_2 se elimina del gas de síntesis (de nuevo utilizando Selexol). Después de ser eliminado del solvente, el CO_2 se seca y se comprime a 150 bar para su transporte por tuberías y almacenamiento subterráneo. Son posibles cuatro caminos para el CO_2 . Varias industrias ya aplican la ruta comercial para utilizar y almacenar CO_2 en diversas formas. Las aplicaciones comerciales actuales incluyen el uso industrial de CO_2 en grandes sistemas de refrigeración que producen hielo seco, recuperación mejorada de aceite y fabricación de diversos productos químicos. Además, parte del CO_2 producido dentro del sistema de producción de hidrógeno se puede utilizar para transportar combustibles sólidos a reactores de alta presión. La segunda opción de almacenamiento

implica enviar el CO_2 restante para un almacenamiento subterráneo a gran escala. Estos procesos se están implementando comercialmente en los últimos años a través de un proceso conocido como secuestro geológico, donde el CO_2 se comprime y se coloca en acuíferos subterráneos profundos, yacimientos de petróleo y gas agotados y lechos de carbón subterráneos secos. Algunos proyectos de almacenamiento de CO_2 a gran escala ya están en operación y en construcción, mientras que otros son objeto de estudios de viabilidad. Existe una tercera opción próxima y prometedora de eliminar el CO_2 , convertir el CO_2 en microalgas utilizando la luz solar y el agua, a través de la fotosíntesis artificial basada en algas. También hay una cuarta opción, que es el almacenamiento mineral de CO_2 , en el que el CO_2 reacciona con minerales que contienen magnesio (Mg) y calcio (Ca) naturales para formar carbonatos. Este proceso tiene varias ventajas, la más significativa de las cuales es el hecho de que los carbonatos tienen un estado energético más bajo que el CO_2 , por lo que la carbonatación mineral es termodinámicamente favorable y se produce de forma natural. La última opción, en la que el CO_2 se divide en CO y oxígeno es el proceso de fotosíntesis artificial; es un concepto de tipo invernadero para la alimentación controlada de plantas diseñadas biológicamente que pueden consumir, en un ambiente controlado, grandes volúmenes de CO_2 para almacenar carbono y emitir oxígeno [4].

3.2.5. Producción de hidrógeno por gasificación de biomasa y combustibles alternativos.

La biomasa representa una importante materia prima para la producción de hidrógeno ambientalmente limpia. Los recursos de biomasa incluyen cultivos energéticos herbáceos, cultivos energéticos leñosos, residuos forestales, residuos de madera de molienda, residuos de plantas de pulpa y papel, residuos de tala, residuos de cultivos agrícolas, residuos animales, residuos industriales, residuos sólidos urbanos, lodos de depuradora, etc. Se presta a procesos de conversión tanto biológicos como térmicos. En la ruta térmica, el hidrógeno se puede producir de dos formas, a saber, gasificación directa o pirólisis. En la ruta biológica, el hidrógeno se puede producir por fermentación o por biofotólisis. En el pasado reciente, también se han investigado algunos sistemas avanzados de gasificación de biomasa para la producción de hidrógeno. La figura 43 muestra la clasificación de la biomasa en vías de conversión de hidrógeno.

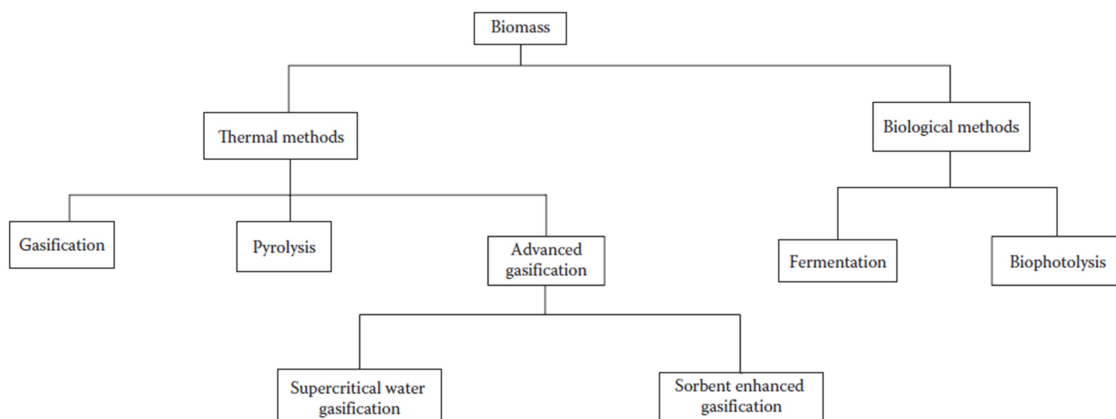


Figura 43 – Conversión de biomasa a hidrógeno [4].

De todos los métodos antes mencionados, la gasificación de biomasa ha recibido una atención considerable. La gasificación directa de biomasa es en muchos aspectos similar a la gasificación del carbón. El proceso se produce en general en tres pasos: la biomasa se gasifica primero (usando vapor o aire) para producir una mezcla de gas de síntesis impura compuesta de hidrógeno, CO , CO_2 , CH_4 , pequeñas cantidades de hidrocarburos superiores, alquitranes (subproductos indeseables de la gasificación), y vapor de agua. El gas también puede contener partículas, que se eliminan mediante ciclones y depuradores. El gas libre de partículas se comprime y luego se reforma con vapor catalíticamente para eliminar los alquitranes y los hidrocarburos superiores. A esto le siguen reacciones de conversión por desplazamiento de alta y baja temperatura para producir hidrógeno adicional. Finalmente, el hidrógeno se separa de otros productos mediante adsorción por cambio de presión (PSA) como muestra la figura 44:

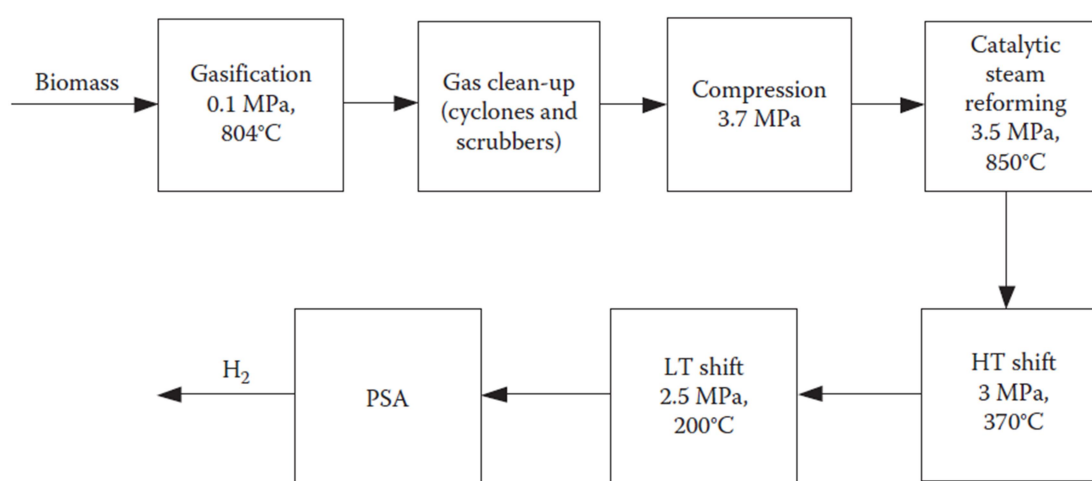
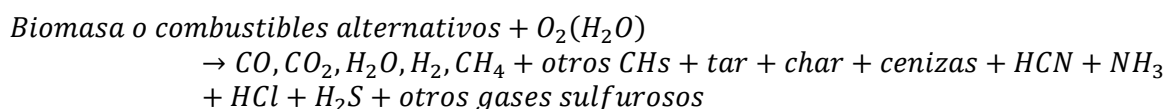


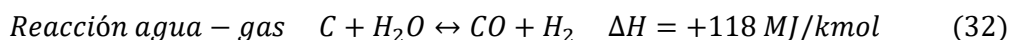
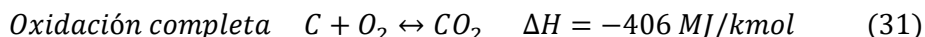
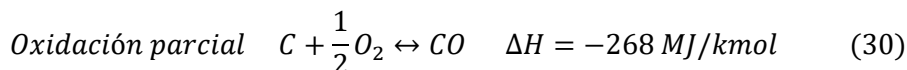
Figura 44 – Gasificación seguida de reformado con vapor [4].

La gasificación es un proceso complejo de descomposición termoquímica que consta de varias reacciones químicas elementales, comenzando con la oxidación parcial de la materia prima lignocelulósica (celulosa, hemicelulosa y lignina) cuando se utiliza biomasa como materia prima con un agente gasificante como aire, oxígeno o vapor. La reacción fundamental de gasificación generalmente se considera que es:

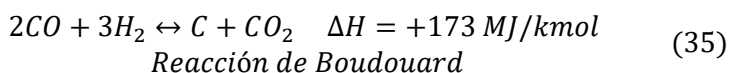
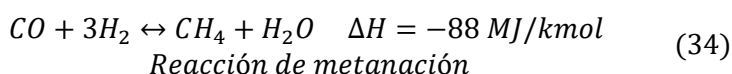
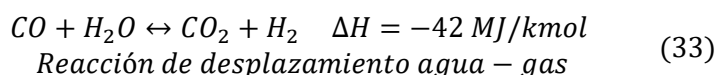


Los compuestos volátiles liberados al quemar la materia prima se oxidan parcialmente para producir productos de combustión como H_2O y CO_2 , más calor para continuar el endotérmico proceso de gasificación. El agua se vaporiza y la pirólisis de la materia prima continúa con la combustión de la materia prima. Las temperaturas de gasificación más altas proporcionan una mezcla de gas producto como CO , CO_2 , H_2O , H_2 , CH_4 , y otros hidrocarburos gaseosos (incluidos los hidrocarburos oxigenados de algunos procesos), alquitranes, residuos carbonosos, componentes inorgánicos y cenizas debido a la descomposición y oxidación parcial de los vapores de la pirólisis. La composición gaseosa de los productos dependen en gran medida del proceso de gasificación, el agente gasificante y la composición de la materia prima. Las posibles reacciones que tienen lugar en el gasificador se pueden resumir como sigue:

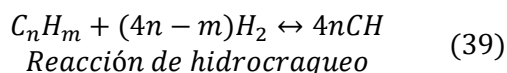
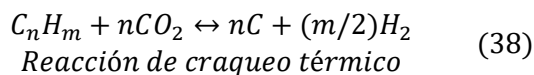
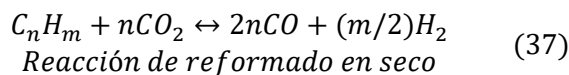
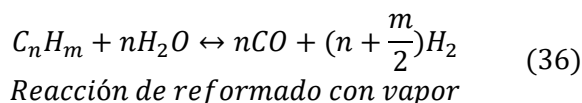
Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.



El calor de reacción para las tres reacciones posibles muestra que la energía más alta que se libera se deriva de la oxidación completa o la reacción de combustión, mientras que la oxidación parcial del carbono a CO representa solo alrededor del 65% de la energía liberada durante la oxidación. El carbono formado durante la gasificación también se minimiza mediante la conversión del carbono de acuerdo con las reacciones (30) y (32). El monóxido de carbono puede sufrir más reacciones durante la gasificación, como sigue:



Cuando el H_2O y el CO_2 interactúan con el char (residuo carbonoso), las reacciones endotérmicas agua-gas y de Boudouard se ven favorecidas las reacciones. Debido a que los principales productos de gasificación a temperaturas elevadas son CO y H_2 , la reacción de desplazamiento de gas de agua (WGS) se convierte en una parte fundamental del proceso de producción de hidrógeno. La relación de CO y H_2 se puede ajustar mejorando la reacción de WGS. Para lograr la conversión deseada de CO , las consideraciones termodinámicas indican que se debe llevar a cabo la reacción WGS a temperaturas $< 500^\circ\text{C}$. Se requiere normalmente el uso de un catalizador para lograr velocidades de reacción razonables a estas bajas temperaturas. La reacción de metanización normalmente necesita reducirse para maximizar la producción de H_2 . El craqueo de hidrocarburos y alquitranes ocurre en el reactor catalítico a altas temperaturas durante el proceso de gasificación. Durante todo el proceso, las moléculas de alquitrán se adsorben en la superficie del catalizador, con el posterior craqueo y polimerización de radicales libres tienen lugar las reacciones químicas y finalmente se descomponen en pequeñas moléculas por catálisis. Estas reacciones son las siguientes:



Las reacciones (36) e (39) se basan en el equilibrio, que puede avanzar en cualquier dirección dependiendo de las condiciones del reactor, en función de la temperatura, presión y concentración de la especie que reacciona, que está fuertemente influenciada tanto por la materia prima como por el diseño de los reactores. El contenido de H_2 aumenta con el aumento de temperatura mientras que el contenido de CO aumenta inicialmente y luego disminuye. El contenido de CH_4 se reduce significativamente con un

aumento de la temperatura de la reacción de craqueo. Según el principio de Le Chatelier, las temperaturas más altas favorecen a los reactivos en reacciones exotérmicas y a los productos en reacciones endotérmicas. Se sabe que la reacción de reformado con vapor del CH_4 (36) y la reacción de reformado del CO_2 (37) son endotérmicas, por lo tanto, las reacciones (36) y (37) mejoran al aumentar la temperatura, lo que resulta en un aumento en el contenido de H_2 y CO y una disminución en CH_4 . Cuando la temperatura varía de 700 a 900 °C, el contenido de CO disminuye porque las reacciones exotérmicas entre el carbono y el oxígeno se debilitan [4].

Al igual que con cualquier proceso de ingeniería química, la materia prima es fundamental para el diseño y funcionamiento del gasificador. La composición del combustible producido durante la gasificación como se ha descrito anteriormente depende en gran medida de la composición de la materia prima utilizada. Por ejemplo, se sabe que la lignina es difícil de gasificar en comparación con la celulosa debido a su estructura aromática ordenada, que proporciona una alta estabilidad química. De mayor interés actual para la gasificación son las materias primas de combustibles alternativos, que se pueden clasificar en tres clases, incluidos los combustibles biomásicos, subproductos industriales y residuos industriales o comerciales. Los combustibles de biomasa se derivan de materiales a base de carbono contenidos en organismos vivos que se puede gasificar. Las biomásas actuales de interés para la gasificación incluyen microalgas, residuos de cultivos, residuos animales, residuos del procesamiento de alimentos, residuos sólidos urbanos, lodos y residuos de madera o la propia madera. Actualmente, las microalgas son de gran interés y se consideran una fuente de biomasa versátil debido a su mayor eficiencia fotosintética y productividad biomásica. Los residuos de cultivos incluyen el bagazo (residuo de caña de azúcar), tallos de maíz, cáscaras de arroz, paja de arroz, paja de trigo, cáscaras de nueces y podas de huertos y viñedos. Los desechos animales incluyen excrementos de animales (estiércol) y subproductos del procesamiento animal. Los residuos de procesamiento de alimentos incluyen cualquier tipo de residuo generado en la industria del procesamiento de alimentos que potencialmente se puede utilizar como combustible. Los residuos de patatas, residuos de suero de queso, huesos de frutas, sobras, lodos, partes de animales y otros residuos ricos energéticamente se pueden convertir en un combustible sólido de biomasa que se puede gasificar. Los residuos sólidos urbanos incluyen los elementos de la basura producidos de las actividades diarias de los seres humanos, que son de gran interés como materia prima. Los lodos incluyen los residuos sólidos extraídos de un proceso, mientras que los residuos de madera incluyen cualquier tipo de madera o producto a base de madera que pueda quemarse para generar energía. La mayoría de estos combustibles alternativos se encuentran en forma seca, excepto los lodos, residuos de animales y algunos tipos de residuos del procesamiento de alimentos, que contienen una gran cantidad de humedad. Las materias primas de subproductos industriales incluyen licor negro, gas de horno de coque, compuestos orgánicos volátiles industriales, calor residual de proceso, etc. El licor negro, un subproducto del proceso de despulpado, generalmente se quema directamente en calderas o se gasifica debido a su alto contenido calórico. El gas de horno de coque es un gas combustible con un poder calorífico medio que se produce durante la fabricación de coque metalúrgico mediante calentamiento bituminoso del carbón a temperaturas de 900 a 1000 °C en una cámara de la que se excluye el aire. Los componentes principales son, en volumen, aproximadamente 50% de H_2 , 30% de CH_4 y 3% de hidrocarburos más pesados; y 7% CO , 3% CO_2 y 7% N_2 . Actualmente se utiliza gas de horno de coque solamente en molinos y refinerías como fuente adicional de calor y, a veces, de electricidad. Los residuos comerciales o industriales incluyen gas de vertedero, residuos de construcción, residuos de producción de combustibles y combustibles derivados de neumáticos. El gas de vertedero es una mezcla compleja de diferentes gases generados por la acción de

microorganismos dentro de un relleno (un sitio para la eliminación de materiales de desecho por entierro; la forma más antigua de tratamiento de residuos). El gas de vertedero simplemente se recolecta y se utiliza para producir calor y energía. Los residuos de construcción incluyen todo tipo de madera, plástico, desechos metálicos y una variedad de fluidos que se producen como subproductos de un proyecto de construcción. Estos desechos varían mucho en composición y ubicación, y normalmente se eliminan en vertederos. La fuente de residuos combustibles se trata principalmente de procesos de producción industrial e incluyen desechos textiles, desechos/recortes de madera, restos de plástico y disolventes no reutilizables. Los residuos textiles pueden consistir en exceso de hilos, telas, alfombras o cualquier otra tela. El residuo como exceso de material puede utilizarse como fuente de energía con aproximadamente el mismo contenido de calor que la biomasa. A pesar de que los residuos contienen muchos más contaminantes que los combustibles de biomasa, se pueden gasificar para producir calor y energía para las fábricas textiles. El combustible derivado de neumáticos se produce al triturar y procesar llantas de desecho, y funciona casi tan bien como el carbón para combustible de caldera.

Los combustibles de biomasa requieren un pretratamiento de las materias primas, que depende en gran medida de la tecnología de gasificación utilizada. Las áreas de problemas clave son las siguientes:

- Secado. Es bien conocido que el agua tiene una gran capacidad calorífica; requiere mucha energía para eliminarse por secado. La madera recién cortada contiene entre un 30 y un 60% de humedad y, a veces, puede exceder el 90%. Se requieren hasta 2260 *kJ* de energía para eliminar 1 *kg* de humedad; esa energía no se puede recuperar. El combustible con un contenido de humedad > 30% reduce el poder calorífico del gas producto debido a la necesidad de evaporar la humedad adicional antes de que pueda producirse la combustión/gasificación. El alto contenido de humedad también agrega una carga adicional a cualquier equipo de enfriamiento y filtrado aumentando la caída de presión en estas unidades debido al líquido de condensación. Para la gasificación, el contenido de humedad debe estar entre el 10% y el 15%. Cuanto menor es el contenido de humedad, mayor es la eficiencia de la gasificación. Ello repercute en la instalación de unidades de secado que incluso pueden incluir varias etapas.
- Reducción de tamaño. Las partículas más pequeñas tienen áreas de superficie más grandes y tamaños de poros más grandes que proporcionan una mejor transferencia de calor y velocidades de gasificación más rápidas. El consumo de energía durante la reducción de tamaño depende del contenido de humedad, tamaño inicial de la materia prima, propiedades de la materia prima, tamaño de la pantalla y propiedades del molino.
- Fraccionamiento y lixiviación. Los elementos formadores de cenizas, *Al*, *Ca*, *Fe*, *K*, *Mg*, *Na* y *Si*, se encuentran en los biocombustibles de forma interna o en granos minerales externos o sales simples como *KCl* y *CaSO₄*, o están asociados con las partes orgánicas del combustible. Dependiendo de la temperatura del gas/partículas y las condiciones utilizadas durante el proceso de reacción, estos elementos pueden vaporizarse si están en forma de sales simples, mientras que los granos minerales pueden sufrir una transformación de fase, formando partículas de cenizas volantes. La lixiviación y el fraccionamiento se pueden utilizar para tratar estos materiales disminuyendo las cantidades de metales alcalinos, cloro y azufre y también la cantidad total de cenizas. Las pequeñas partículas tienen una tendencia a contener menos nitrógeno y álcalis, por lo que el fraccionamiento en partículas finas ayuda a producir un gas con menos

impurezas. El contenido de nitrógeno y álcali de la biomasa se puede reducir mediante lixiviación previa con agua.

Normalmente no se requiere ningún tratamiento previo especial para los subproductos industriales gaseosos, que se puede utilizar directamente como combustible. Los residuos de construcción contienen un gran porcentaje de materiales inertes que deben eliminarse antes de generar una corriente de gas combustible utilizable. La incineración podría ser una posible solución para gasificar este tipo de residuos. La incineración de materiales de desecho convierte los desechos en cenizas, gases de combustión y calor. La ceniza está formada principalmente por sustancias inorgánicas constituyentes de los residuos y pueden tomar la forma de grumos sólidos o partículas transportadas por los gases de combustión. Los gases de combustión deben limpiarse de contaminantes gaseosos y particulados antes de que se dispersen en la atmósfera. En algunos casos, el calor generado por incineración se puede utilizar para generar energía eléctrica.

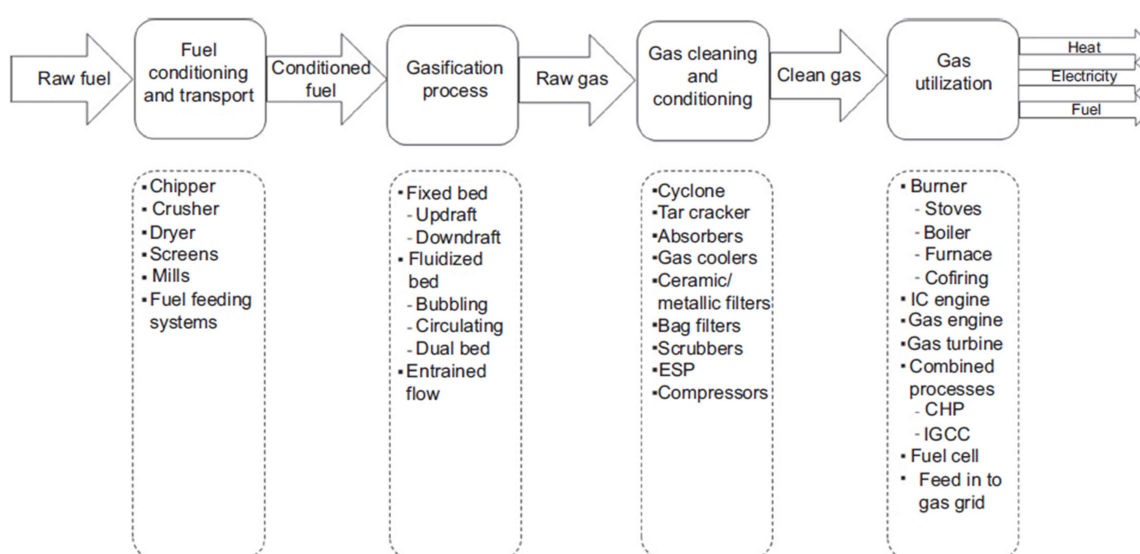


Figura 45 – Etapas básicas junto con los procesos implementados en una planta de gasificación de biomasa [7].

La figura 45 muestra las etapas básicas junto con los procesos que se implementan en una planta de gasificación de biomasa y sus equipos. La gasificación tiene un desempeño ambiental tan excelente que algunos gobiernos han identificado a la gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) para la generación de energía como la mejor tecnología de control disponible.

Un gasificador es una unidad de reactor en la que se mezclan el combustible de materia prima y el agente gasificante junto con catalizadores o aditivos, y donde las diversas reacciones descritas se producen. A veces se le llama el corazón de una planta de gasificación, ya que es principalmente el responsable de mantener la producción del gas de síntesis/gas productor lo más estable posible. Se han desarrollado distintos tipos de gasificadores en función de la forma en que los reactivos, materias primas y agentes gasificantes entran en contacto entre sí; los tipos más importantes utilizados para la gasificación son los gasificadores de lecho fijo, de lecho fluidizado y de flujo arrastrado (figura 46).

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

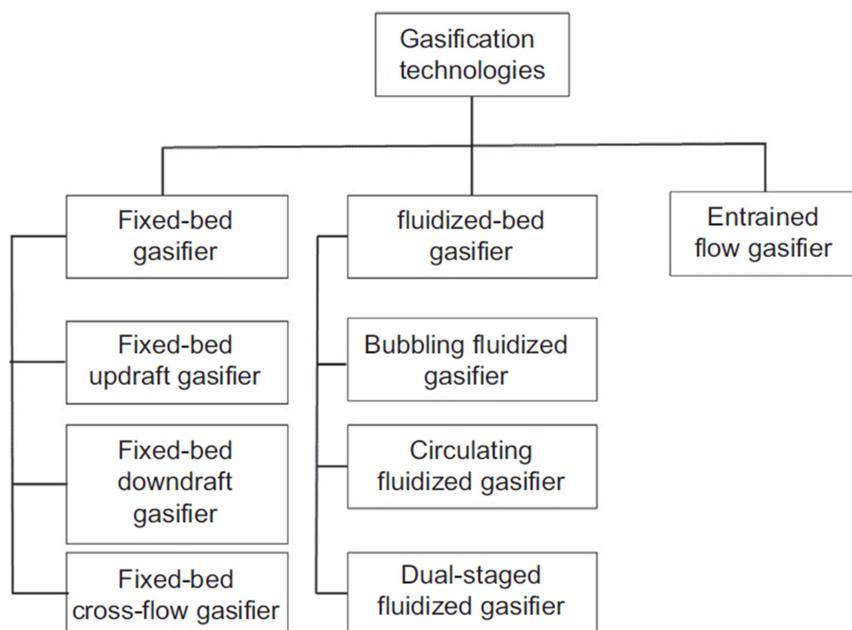


Figura 46 – Resumen de las principales tecnologías de gasificación [7].

El gasificador de lecho fijo es el método más útil para la gasificación e implica un reactor en el que el material de alimentación se empaqueta o se mueve lentamente como un tapón, con los gases que fluyen entre la materia prima y las partículas del catalizador. Los gasificadores de lecho fijo se subdividen en dos clases generales según la forma en que las materias primas entran en contacto con los agentes gasificantes, es decir, gasificadores de corriente descendente y de corriente ascendente.

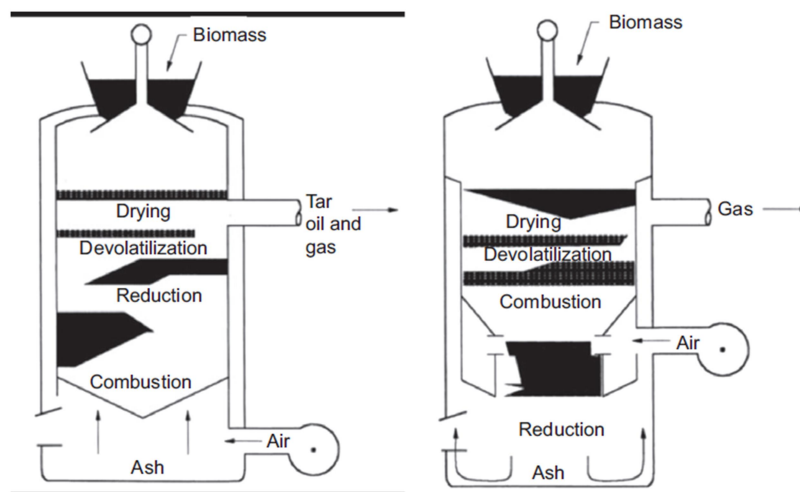


Figura 47 – Esquema de gasificador de corriente ascendente y descendente [7].

En un gasificador de corriente ascendente de lecho fijo (figura 47), el agente gasificante se introduce en la parte inferior del reactor, con el gas reactivo fluyendo hacia arriba a través de una zona reactiva caliente cerca del fondo del gasificador en dirección contracorriente al flujo de la materia prima. La zona inferior recoge y luego descarga las cenizas producidas en el proceso. Más arriba del gasificador, las materias primas se

pirolizan, la alimentación se seca en la zona superior y los gases se enfrían a 200-300 °C. En zona de la pirolisis se liberan compuestos volátiles, mientras que cantidades considerables de alquitrán se forman, condensándose en parte en las materias primas más arriba y en parte dejan el gasificador con el gas producto. La formación de cantidades considerables de alquitrán ocurre durante gasificación, que es una gran desventaja de este tipo de gasificador y crea un problema de limpieza de gas. Debido a que el gas producto sale del gasificador a baja temperatura, la eficiencia energética global de este proceso es alta.

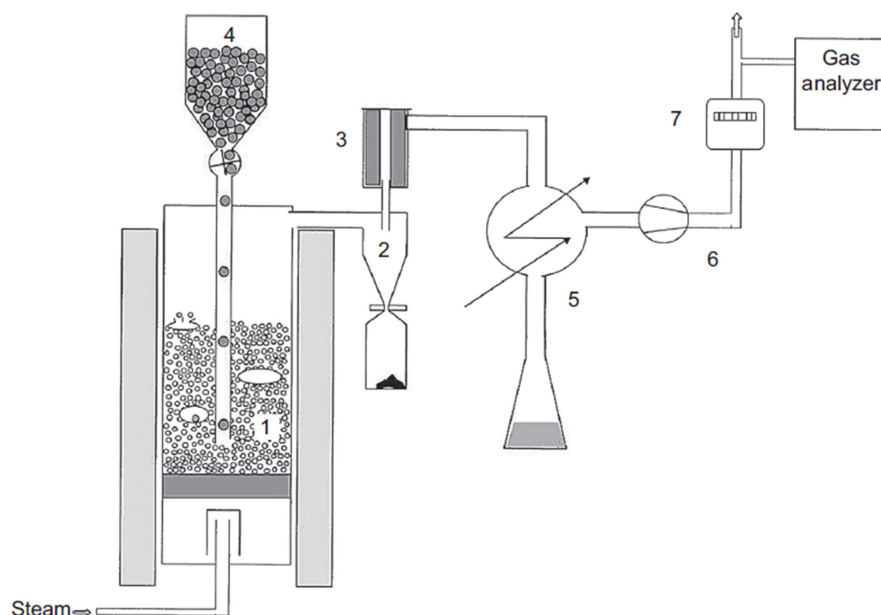


Figura 48 - Esquema del gasificador BFB: (1) Gasificador de lecho fluidizado; (2) ciclón; (3) filtro de vela de cerámica; (4) alimentador de materia prima; (5) sistema de condensación de agua y alquitrán; (6) soplador; (7) medidor volumétrico de gas [7].

Los lechos fluidizados son atractivos en comparación con los gasificadores de lecho fijo debido a sus excelentes características de mezcla, bajo coste, buen potencial de ampliación, facilidad de operación y altas velocidades de reacción durante el contacto gas-sólido. Ventajas adicionales pueden relacionarse con la flexibilidad de los lechos fluidizados cuando se trata de una variedad de materias primas de biomasa sólida de composición variable. Los gasificadores de lecho fluidizado normalmente funcionan por debajo del punto de fusión de las cenizas para evitar la aglomeración; su funcionamiento está limitado por las propiedades de fusión de los materiales del lecho. No puede lograr la conversión completa del residuo carbonoso debido a la continua mezcla de sólidos. El alto grado de mezcla de sólidos ayuda a mantener una temperatura uniforme del lecho, pero la estrecha mezcla de gasificado y parcialmente partículas gasificadas significa que cualquier sólido que abandona el lecho contiene carbono parcialmente gasificado. La temperatura de funcionamiento típica de un gasificador de lecho fluidizado está entre 800 y 1000 °C. Por tanto, este tipo de gasificador no es apto para la gasificación de carbón debido a la menor reactividad del carbón en comparación con la biomasa y el mayor requerimiento de temperatura (> 1300 °C). Ejemplos de gasificador de lecho fluidizado son los sistemas de lecho fluidizado burbujeante (BFB), lecho fluidizado circulante y de gasificadores de doble etapa [7].

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Los gasificadores de lecho burbujeante (figura 48) consisten en un recipiente en el que el agente gasificante se introduce en el sistema por el fondo del reactor. Se introducen las materias primas a través de un sistema de alimentación continuo en la parte superior del gasificador. Este lecho fluidizado contiene materiales de grano fino (generalmente sílice o alúmina) que tienen una capacidad calorífica específico alta y puede operar a altas temperaturas. La temperatura del lecho se mantiene a 700-900 °C controlando la proporción de agente gasificante a materias primas. Las materias primas se pirolizan en el lecho caliente para producir un gas con contenido de alquitrán entre la corriente ascendente y descendente de los gasificadores. Algunos productos de la pirólisis son barridos fuera del lecho fluido con los productos de gasificación, pero luego se craquean por el contacto con los materiales del lecho caliente, dando un producto gaseoso con un bajo contenido de alquitrán, típicamente <1 a 3 g/Nm^3 .

Los gasificadores de lecho fluidizado circulante (figura 49) constan de un tubo ascendente (operan en régimen turbulento o régimen de fluidización rápida) en el que las materias primas se someten a la evaporación de la humedad, pirólisis y gasificación, un separador ciclónico de alta temperatura en el que las partículas se capturan del gas producto y se reciclan al fondo del tubo ascendente a través de un bucle sellado impulsado por aire y una unidad de filtro de fibra cerámica para la limpieza de gases. Los gasificadores de lecho fluidizado circulante tienen la capacidad de manejar un rendimiento de alta capacidad al tener una mayor velocidad de flujo del agente fluidizante, y son útiles para convertir residuos de materias primas en energía.

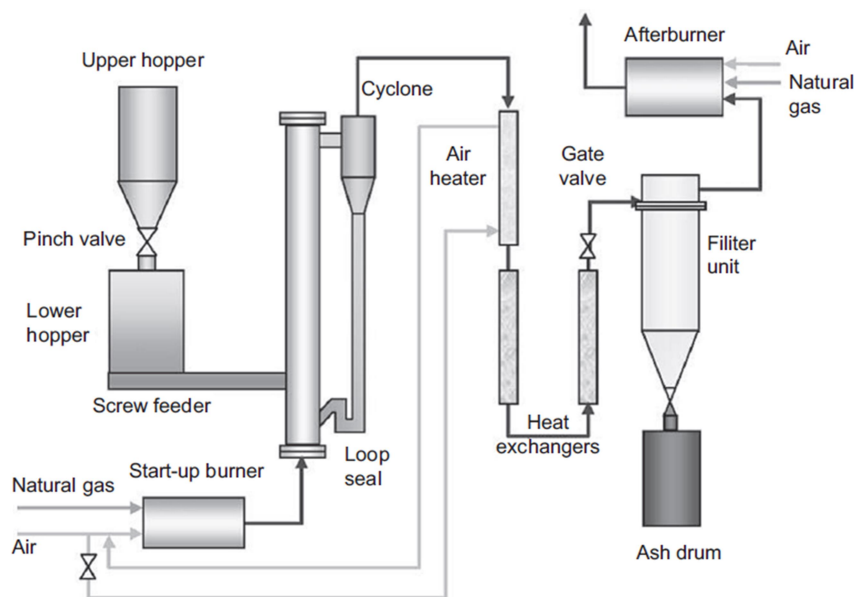


Figura 49 - Esquema del gasificador de lecho fluidizado circulante [7].

Se ha desarrollado un gasificador de lecho fluidizado dual de dos etapas (T-DFBG) para incorporar las funciones de acondicionamiento en un gasificador para evitar la pérdida de combustible según el principio que se muestra en la figura 50. Aquí, un solo lecho fluidizado se divide en dos zonas, incluida una zona de gasificación (BFB) y una zona de combustión o combustor de lecho fluidizado (FBC). La combinación de un BFB y FBC se llama lecho fluidizado de dos etapas (TFB), lo que lo hace más flexible para diferentes materias primas y condiciones de funcionamiento al tiempo que suprime la formación de alquitrán. Debido a que aísla la reacción de combustión del calor endotérmico necesario para las reacciones de gasificación, el T-DFBG tiene la ventaja de producir materia prima libre de N_2 para procesos químicos sintéticos y gases de producto

ricos en H_2 y CO_2 capturado. En un T-DFBG (figura 51), la alimentación del combustible se introduce en la parte inferior del TFB. Las partículas transportadoras de calor en circulación (HCP) entran primero en la etapa superior del TFB y pasan a su parte inferior a través del desbordamiento. La pirólisis y gasificación del combustible se producen en la parte inferior del TFB contactando a los HCP de la etapa superior e interactuando con el agente gasificante (aire+vapor) introducido en esta etapa. El gas generado, mezclado con reactivo de gasificación sobrealimentado, luego fluye hacia arriba y pasa por la parte superior donde las reacciones de mejora del gas, incluido el reformado de alquitrán/hidrocarburos y la WGS ocurren al interactuar con partículas calientes. En consecuencia, el reformado de alquitrán e hidrocarburos y WGS proceden en la parte superior. El T-DFBG que se muestra en la figura 51 envía partículas de gasificación a la zona de reacción endotérmica inferior. La mejora del gas ayuda a aumentar la conversión de alquitranes en gas y mejora la reacción WGS, aumentando así la eficiencia de la gasificación y provocando que el gas producto tenga más H_2 y menos alquitrán. La alta temperatura de reacción en la parte superior facilita las reacciones catalíticas, que mejoran las reacciones de gasificación y reduce la evolución de alquitrán.

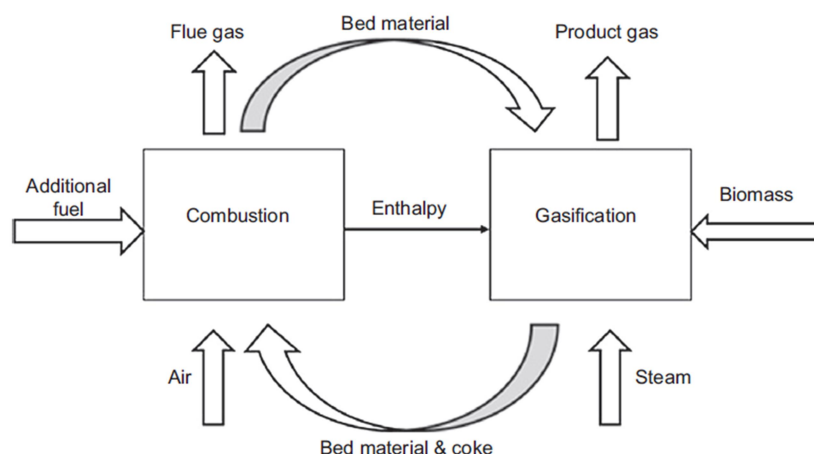


Figura 50 - Principio del gasificador de lecho fluidizado dual [7].

Debido a las bajas temperaturas de reacción utilizadas, los gasificadores de lecho fijo y de lecho fluidizado tienen varias desventajas, como tasas más bajas de conversión de materia prima, valores caloríficos menores y mayores rendimientos de alquitrán. El gasificador de flujo arrastrado es una tecnología prometedora que opera a altas temperaturas (alrededor de 1200-1500 °C) con partículas pequeñas y altas tasas de calentamiento y pueden lograr una alta tasa de conversión con un bajo tiempo de residencia, dotando a este gasificador de una alta capacidad. Además, las temperaturas más altas ayudan a reducir el craqueo secundario del alquitrán para reducir la producción de alquitrán.

Los gasificadores de horno rotatorio se utilizan principalmente para la incineración de residuos industriales. La ventaja del uso de este gasificador es que realiza dos tareas simultáneamente, incluido el movimiento de sólidos de entrada y salida de una zona de reacción de alta temperatura y mezclando los sólidos durante la reacción. La reacción se lleva a cabo a 450 °C en un tambor de gasificación y se convierte en gas y carbonilla con otros residuos de metales, cenizas y escombros. Después de la separación y recuperación de aluminio, hierro, y otros residuos, la corriente de salida se alimenta a una cámara de combustión de alta temperatura y se quema a 1300 °C en una baja proporción de exceso de aire. Los residuos se gasifican con aire a alta temperatura obtenido en un calentador de aire a alta temperatura sin necesidad de combustible externo adicional. La

recuperación de hierro, aluminio y escoria, que se puede vender, conduce a una alta tasa de reducción del volumen de residuos, que puede llegar a 1/200 del volumen de residuos original.

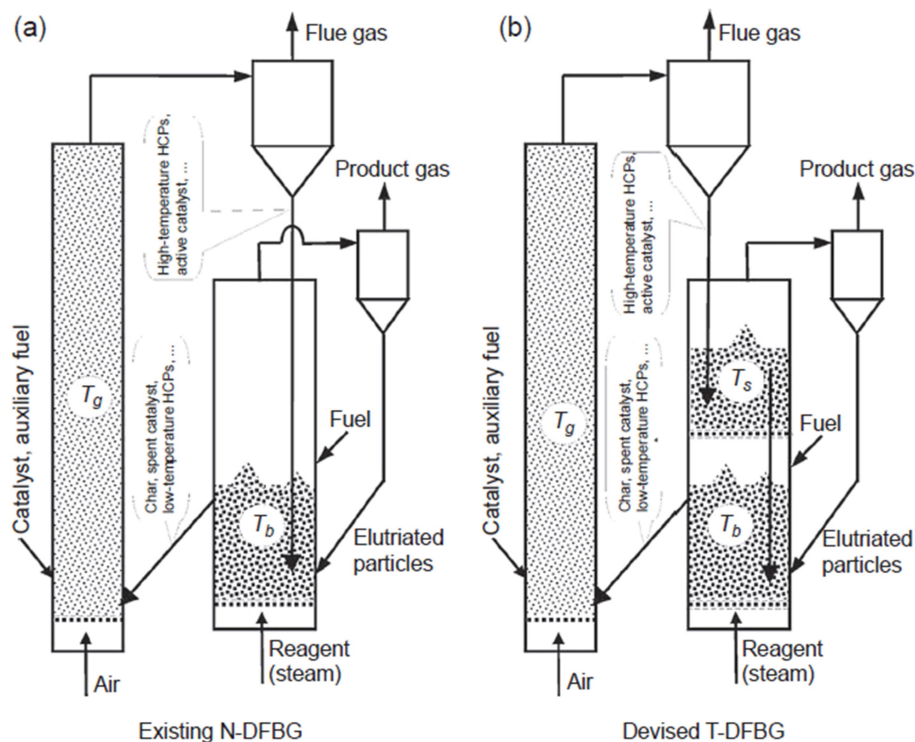


Figura 51 - Gasificador de lecho fluidizado dual de dos etapas: (a) N-DFBG; (b) T-DFBG [7].

La gasificación por plasma es un proceso de gasificación que descompone la biomasa en componentes básicos tales como H_2 , CO y CO_2 en un ambiente sin oxígeno a niveles de temperatura extremadamente altos, por ejemplo, de 2000 a 30000 °C. El plasma es cualquier gas en el que al menos parte de los átomos o moléculas estén parcialmente o completamente ionizado cuando se genera un arco eléctrico haciendo pasar una corriente eléctrica a través del gas. Esto da como resultado altas temperaturas en la corriente de plasma, lo que facilita la ruptura de los enlaces de la materia prima y generando así un gas de síntesis. Bajo temperaturas tan extremadamente elevadas, la corriente de biomasa inyectada se puede gasificar en unos pocos milisegundos sin reacciones intermedias. Los gasificadores de plasma son utilizados principalmente para gasificar residuos sólidos urbanos orgánicos y otros residuos como el papel, plásticos, vidrio, metales, textiles, madera y caucho. Al mismo tiempo, la fusión de componentes inorgánicos (vidrio, metal, silicatos y metales pesados) se va a la escoria que vitrifica al enfriarse. Se cree que la gasificación por plasma es una técnica limpia con poco impacto ambiental.

La gasificación de agua supercrítica (SCWG) se lleva a cabo en un gasificador en el que las condiciones del punto crítico del agua (374 °C y 22,1 MPa de presión) (figura 52) se utilizan como una atmósfera favorable para materias primas de combustible de oportunidad sin secado previo. El agua supercrítica tiene algunas propiedades excepcionales que lo convierten en un solvente exclusivo para la gasificación de materias primas clasificadas como alternativas. La resistencia a la transferencia de masa en la SCW se vuelve insignificante debido a la alta solubilidad y difusividad de los gases y el

material orgánico. En condiciones supercríticas, la constante dieléctrica del agua y los enlaces de hidrógeno descienden bruscamente, proporcionando así un alto poder solvatante para los compuestos. Esto da como resultado que la SCW actúe como un gas denso, no polar, monofásico que tiene propiedades de solvatación similares a las de los orgánicos de baja polaridad. Además, el aumento del valor del producto iónico aumenta la concentración de iones H^+ y OH^- , que conduce a un aumento significativo en la potencia de la reacción de hidrólisis. Por tanto, los hidrocarburos y los gases como el CO_2 , N_2 y O_2 son altamente solubles mientras que las especies iónicas como las sales inorgánicas son prácticamente insolubles en la SCW. Esto mejora la cinética de la oxidación de las especies orgánicas, especialmente debido a la ausencia de limitaciones de transferencia de masa. Por lo tanto, aunque la SCW es aplicable a una amplia gama de mezclas de alimentos y no está limitada a orgánicos acuosos, residuos orgánicos que contienen átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno, y de nitrógeno son de particular interés y se oxidan principalmente a CO_2 , H_2O , N_2 , respectivamente, y otras moléculas pequeñas. Se han realizado varios diseños y modificaciones de reactores para abordar problemas como la obstrucción del reactor. El uso de combustibles alternativos húmedos sin secado ofrece un gran potencial para esta tecnología porque estas materias primas suelen tener un alto contenido de agua. La gasificación hidrotermal combina estos aspectos y ofrece algunas otras ventajas adicionales como la conversión casi completa de materias primas en H_2 , CH_4 y CO_2 a un nivel relativamente bajo de temperaturas de entre 600-700 °C. El CO_2 producido se puede separar fácilmente debido a su alta solubilidad en agua a presión [7].

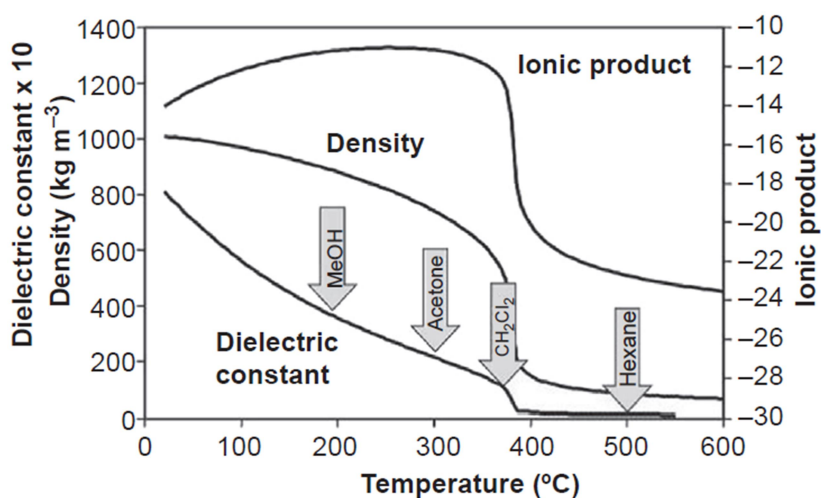


Figura 52 – Propiedades físicas del agua a alta temperatura [7].

Como hemos descrito, la gasificación de biomasa o combustibles alternativos consiste en una gran número de reacciones químicas complejas como pirólisis, oxidación parcial, gasificación de carbón, conversión de alquitranes/hidrocarburos y la reacción de WGS. Estas reacciones son fuertemente controladas tanto por la materia prima como por los parámetros del proceso, incluida el agente gasificante utilizado, la temperatura y presión de gasificación, tipo de materia prima, materiales del lecho, tiempo de residencia, la relación aire-combustible y equivalente, y el diseño del sistema gasificador particular.

El aire, el oxígeno, el vapor de agua, CO_2 o mezclas de estos se han utilizado ampliamente como agentes gasificantes en el proceso de gasificación y tienen un papel importante en la composición del gas producto resultante y en la economía del proceso

en general. El aire es el agente gasificante más utilizado para la generación de calor y energía porque está ampliamente disponible y no tiene coste. Debido a que el aire está altamente diluido con nitrógeno (80%), produce gas de mala calidad con menor contenido de H_2 (8-14% volumen) y menor valor calorífico (4-7 MJ/m^3). El oxígeno como agente gasificante produce un gas libre de nitrógeno de mayor calidad con un poder calorífico inferior de 10-18 MJ/m^3 . Sin embargo, el uso de oxígeno requiere una unidad de separación de aire, lo que resulta en un proceso más caro, particularmente para operaciones a pequeña escala. El vapor como agente gasificante produce un gas de síntesis con mayor contenido de H_2 (30-60% en volumen) y un poder calorífico moderado (10-16 MJ/m^3) comparable al obtenido cuando se utiliza oxígeno puro como agente gasificante. Sin embargo, el uso de vapor requiere un suministro de energía externo debido a las reacciones endotérmicas involucradas en el proceso, lo que agrega complejidad al sistema. El dióxido de carbono también se puede utilizar como agente gasificante, al igual que una mezcla de todos los anteriores.

La temperatura es el parámetro más importante que influye en el rendimiento de un gasificador porque las principales reacciones de gasificación son endotérmicas. Con el aumento de temperatura, aumenta la concentración de gas de síntesis producido y la de CO_2 , CH_4 y H_2O disminuyen. Bajar la temperatura a menudo ayuda a reducir la conversión de carbón, lo que lleva a una menor eficiencia del proceso y a aumentar el contenido de alquitrán en el gas de síntesis producido durante la gasificación. La constante de equilibrio de la reacción WGS disminuye al aumentar la temperatura, lo que favorece la alta conversión de CO y vapor a H_2 y CO_2 . La reacción se favorece termodinámicamente a bajas temperaturas y a altas temperaturas se favorece cinéticamente. Por tanto, la reacción WGS es favorable a bajas temperaturas en presencia de catalizadores que mejoren la velocidad de reacción. Muchos de los problemas encontrados durante el proceso de gasificación están relacionados con la temperatura. Si la temperatura aumenta considerablemente, puede haber problemas de sinterización, acumulación, erosión y corrosión. Los metales alcalinos como el potasio pueden dar lugar a silicatos y sulfatos alcalinos, que tienen puntos de fusión por debajo de 700 °C; estos pueden adherirse a las paredes del reactor, formando depósitos que reducen la eficiencia del proceso. Además, la presencia de estos compuestos en el gas de síntesis puede causar problemas similares en el equipo de conversión eléctrica que recibe el gas generado.

Las reacciones de gasificación a alta presión tienen dos ventajas. Una es que el tamaño del gasificador se puede reducir considerablemente dependiendo de la presión aplicada. Otra es que las etapas de compresión del gas se pueden integrar cuando se utilizan procesos de síntesis como Fischer-Tropsch y síntesis de metanol y dimetiléter, que también se llevan a cabo a alta presión. Además, la etapa de limpieza de los gases antes de la síntesis se puede realizar en alta presión. Los sistemas presurizados son principalmente útiles para plantas grandes pero a menudo no son económicas a pequeña escala. El cambio de presión no tiene un efecto importante en la reacción de WGS porque el volumen no cambia de reactivos a productos.

Los catalizadores influyen en varios de las etapas de reacción descritos. Los catalizadores también tienen un papel importante en la destrucción del alquitrán y carbón durante la gasificación, que en última instancia mejora la calidad de los gases del producto. En la gasificación se utilizan dos tipos principales de catalizadores para los procesos: naturales y sintéticos. La dolomita y el olivino son los catalizadores naturales más utilizados. La dolomita es barata y reduce el contenido de alquitrán en comparación con el olivino, pero el olivino es más resistente al desgaste que la dolomita, lo que la hace conveniente para gasificadores de lecho fluidizado. En los gasificadores se utilizan tres clases principales de catalizadores heterogéneos sintéticos: de base alcalina, a base de

níquel y a base de metales nobles. Los catalizadores a base de álcali son caros pero tienen la capacidad de mejorar los resultados de la gasificación.

La gasificación tiene varias ventajas que la hacen atractiva como tecnología de conversión para biomasa y combustibles alternativos:

- La gasificación transcurre a menores temperaturas que la combustión. Dado que la gasificación es un proceso de temperatura más baja en comparación con la combustión, los gasificadores pueden tener una vida útil más larga y menores costos de mantenimiento que las calderas. Debido a que la formación de NO_x y SO_x aumenta a temperaturas más altas, la contaminación ambiental se minimiza mediante el uso de un proceso de gasificación.
- La gasificación produce diferentes tipos de productos. La gasificación de biomasa produce gas de síntesis, bioaceites, biocarbón y cenizas. El gas de síntesis puede ser utilizado como materia prima para producir combustibles sintéticos como etanol, metanol, nafta, gasolina, y diesel. Los bioaceites, el biocarbón y las cenizas a veces se pueden utilizar para productos como mejora del suelo, medios de filtración y aditivos de cemento.
- La gasificación tiene sinergias con las infraestructuras existentes de los combustibles fósiles. La gasificación tiene sinergias con el uso de combustibles fósiles que pueden facilitar nuestra transición a las energías renovables. Como ejemplo de una oportunidad sinérgica, los combustibles líquidos para el transporte producidos a partir de gas de síntesis se pueden distribuir a través de nuestra actual infraestructura de combustible. Además, se puede realizar la co-combustión del gas de síntesis y el gas de producción en turbinas convencionales y pilas de combustible o co-combustión en calderas de carbón para generar electricidad. El biohidrógeno producido de gas de síntesis se puede utilizar junto con el hidrógeno producido a partir de gas natural. Las instalaciones que actualmente utilizan gas de síntesis de carbón en la producción de productos químicos se pueden complementar con gas de síntesis obtenido a partir de biomasa utilizando la infraestructura existente.
- El transporte de combustibles gaseosos es más conveniente comparado con los combustibles sólidos. Si un gasificador está situado en un lugar con fácil disponibilidad de materias primas, los combustibles gaseosos se puede distribuir directamente desde la planta de gasificación a los consumidores a través de tuberías. Por otro lado, el espacio disponible dentro de una instalación de fabricación puede prohibir ubicar una caldera u horno de biomasa y su equipo auxiliar dentro de la instalación. En ese caso, un gasificador podría ubicarse en otro lugar con el gas producto conectado al punto de uso.
- El uso de motores, turbinas y celdas de combustible incrementa la eficiencia de la generación de electricidad. Mayor eficiencia y menores emisiones de contaminantes durante la gasificación en comparación con la combustión hace que los combustibles gaseosos sean adecuados para su uso en motores alternativos, turbinas de gas, y pilas de combustible para generar electricidad. Los motores y turbinas alimentados con gas de síntesis pueden lograr eficiencias del 30 al 40%, mientras que una eficiencia del 20 al 25% se logra mediante una turbina de vapor.
- La gasificación hace posible que la combustión de biomasa sea integrada combinada en un ciclo combinado (IGCC).

Al elegir una tecnología energéticamente eficiente para convertir materias primas en calor y energía en forma de H_2 , el principal problema es la formación de subproductos como cenizas, NO_x , SO_x y alquitrán. Antes de usar el gas de síntesis o el gas producido para otras aplicaciones, estas impurezas deben eliminarse para evitar problemas

adicionales. La eliminación de alquitrán y la aglomeración de cenizas son dos grandes desventajas para la comercialización del proceso de gasificación. La producción de alquitrán en la gasificación se puede minimizar controlando las variables operativas como el agente gasificante, la temperatura, la relación de equivalencia, el tiempo de residencia y el tipo de catalizador. El otro gran problema de los gasificadores es la sinterización, aglomeración, deposición, erosión y corrosión si hay cenizas en el sistema. Metales alcalinos como el potasio reaccionan fácilmente con la sílice, incluso a temperaturas muy por debajo de 900 °C, rompiendo el enlace $Si - O - Si$ y forma silicatos o reacciona con azufre para producir sulfatos alcalinos. Los silicatos y sulfatos alcalinos tienen puntos de fusión incluso inferiores a 700 °C y tienden a depositarse en las paredes del reactor y dejar un depósito pegajoso en la superficie del lecho de partículas, causando sinterización y defluidización. La gasificación en lecho fluidizado funciona mejor que la gasificación en lecho fijo para reducir los problemas relacionados con las cenizas debido a que la temperatura del lecho de los lechos fluidizados puede mantenerse uniformemente por debajo de la temperatura de formación de la escoria de cenizas. La baja temperatura de gasificación también puede reducir la volatilización de elementos de las cenizas como el sodio y potasio en el gas de síntesis, mejorando así la calidad del gas de síntesis [7].

3.2.6. Producción de hidrógeno por reformado de bio-alcoholes.

El aumento esperado de la demanda de hidrógeno para aplicaciones de pilas de combustible está impulsando el desarrollo de nuevos métodos para la producción de hidrógeno, especialmente a partir de materias primas renovables. Entre los combustibles oxigenados, el metanol ha recibido considerable atención como portador de hidrógeno porque su conversión se puede lograr con eficiencia en condiciones relativamente moderadas. Aunque la tecnología que se ocupa de la producción de metanol está bien establecida (es decir, la conversión de gas de síntesis mediante reformado de gas natural), varias limitaciones están frenando actualmente su distribución como consecuencia de problemas relacionados con la toxicidad y la volatilidad. Desde este punto de vista, el etanol derivado de la fermentación de biomasa tiene la ventaja de ser mucho menos tóxico y más seguro de manipular y transportar. Además, la producción de hidrógeno a partir del bioetanol ofrece una ruta atractiva para el reciclaje de CO_2 porque el CO_2 producido es consumido para el crecimiento de la biomasa. El n-butanol representa otra fuente prometedora de H_2 . Similar a otros hidrocarburos oxigenados derivados de la biomasa, el n-butanol es un recurso renovable que se obtiene por fermentación de la remolacha azucarera, la caña de azúcar, el maíz, el trigo y de la biomasa potencialmente lignocelulósica. El n-butanol tiene mayor contenido de H_2 (13.5% en peso) que el etanol (13.0% en peso) y el metanol (12.5% en peso), menor presión de vapor, tolerancia al agua contaminada, baja corrosividad, alta densidad de energía, baja higroscopicidad y facilidad de manejo y distribución a ductos de combustibles existentes. Recientemente, se ha incrementado la producción de biocombustibles mediante el proceso de éster metílico de ácidos grasos lo que motiva la consideración del glicerol como fuente renovable de hidrógeno. De hecho, el SR es una forma prometedora de utilizar la solución acuosa de glicerol diluido para producir hidrógeno. Estequiométricamente, la reacción de glicerol SR debe producir de 1 mol a 7 mol de hidrógeno, aunque se ha observado que la producción/rendimiento de hidrógeno rara vez supera los 6 mol. La coproducción de hidrógeno a través de estos procesos podría resultar económica si aumenta el precio del gas natural. Sin embargo, de un punto de vista catalítico, con respecto al valor actual de mercado, la producción de hidrógeno del glicerol necesitará la optimización del catalizador para lograr una mayor productividad, así como de una mayor pureza del hidrógeno. En general, el desarrollo de tecnología basada en la reforma de compuestos oxigenados bioderivados parece ser un tema de investigación desafiante,

considerando que el rendimiento de hidrógeno depende significativamente tanto del tipo de catalizador como de las condiciones adoptadas para la reacción.

Generalmente se consideran varias etapas en la reacción SR del etanol (ESR): (1) deshidrogenación del etanol, (2) escisión del enlace carbono-carbono de los compuestos intermedios para producir CO y CH_4 , y (3) reformado con agua de los productos C1 para generar hidrógeno. La figura 53 muestra el esquema de reacción generalmente aceptado de cómo puede evolucionar el SR del etanol.

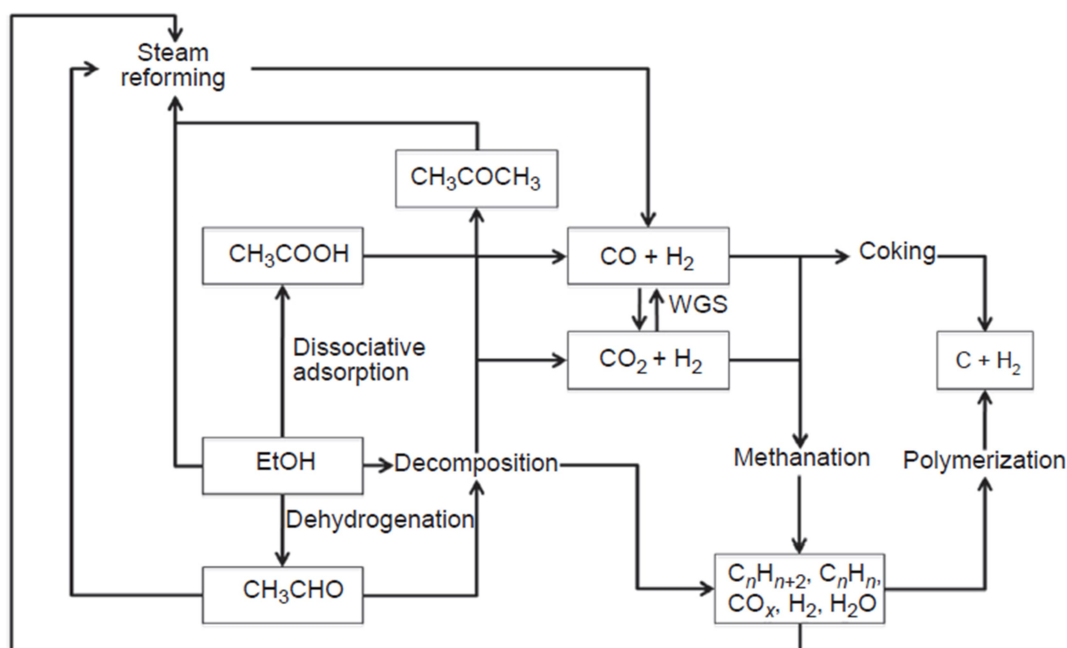
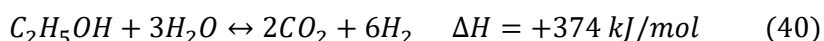


Figura 53 - Esquema de reacción propuesto del reformado con vapor del etanol sobre catalizadores metálicos [7].

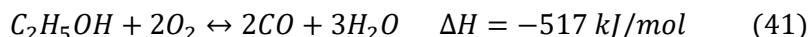
Todavía quedan muchas cuestiones sin resolver relacionadas con los mecanismos que operan en la desactivación del catalizador, el papel de las fases activas y los soportes en la red de reacción, las interacciones de metales en catalizadores bimetalicos que conducen a procesos con efectos sinérgicos, etc. Dependiendo de las condiciones de reacción y del sistema catalítico utilizado, la reacción ESR puede proceder a través de dos vías principales: (1) deshidratación para producir etileno, (2) deshidrogenación para producir acetaldehído. Tanto el etileno como el acetaldehído pueden reaccionar más adelante con agua para producir óxidos de carbono y metano y/o deshidrogenarse para formar depósitos de carbono. Para maximizar la producción de hidrógeno, la formación de subproductos como CO , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 y minimizar los depósitos de carbón. Además, si se usa un catalizador de deshidrogenación de ácido dual, es razonable pensar que las principales reacciones serán las descritas en el esquema mostrado en la figura 5.2. Actualmente, para la mayoría de las materias primas, se proponen tres tecnologías principales para producir hidrógeno de alcoholes: SR, POX y ATR. El SR es el proceso más aplicado en la industria debido a su mayor rendimiento de hidrógeno. El SR del etanol es una reacción fuertemente endotérmica (40):



Aunque la POX del etanol (41) conduce a la generación de calor, el rendimiento de H_2 por carbono en el combustible es menor. El monóxido de carbono puede convertirse en

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

dióxido de carbono por la reacción de desplazamiento de agua-gas (WGS), completando la producción de hidrógeno (42):

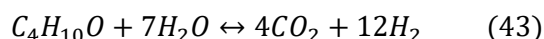


ATR combina los efectos de la POX exotérmica y el SR endotérmica alimentando combustible, oxidante y agua juntos dentro del reactor sin la necesidad de un suministro de energía externa. Por lo tanto, está surgiendo una nueva generación de procesadores de combustible basados en ATR porque pueden ser más eficientes energéticamente y el equipo puede ser más pequeño y ligero. El SR de hidrocarburos es una reacción altamente endotérmica que requiere altas temperaturas de reacción, típicamente por encima de 500 °C. Además, debido a que la reacción se caracteriza por grandes fluctuaciones en temperaturas adiabáticas, se debe suministrar energía externa para sostener el reformado del combustible. Los cálculos termodinámicos revelan que reformar los hidrocarburos oxigenados requiere de mucho menos energía por cada mol de H_2 producido. ATR es la tecnología de reformado más prometedora para sistemas de pilas de combustible porque la combinación de SR, WGS y reacciones de oxidación preferencial permite el diseño de reactores adiabáticos más compactos caracterizados por una baja caída de presión. Las temperaturas de salida y la conversión del combustible dependen estrictamente de la temperatura de entrada, la presión del reactor y las relaciones vapor-carbono (S/C) y oxígeno-carbono (C/O) en la alimentación. De hecho, el rendimiento de H_2 se ve favorecido por la alta temperatura de entrada y una alta relación S/C ; En tales condiciones, se requiere una relación O/C más baja para mantener la reacción mientras que una mayor relación S/C reduce la formación de coque. Para el etanol, la relación S/C óptima es 2.0. La APR produce hidrógeno a partir de compuestos oxigenados derivados de la biomasa como el glicerol, azúcares y alcoholes de azúcar. El proceso genera hidrógeno sin perder agua, lo que representa un importante ahorro energético. Además, ocurre a una temperatura y presión a la que la reacción WGS es favorable, lo que permite generar hidrógeno con bajas cantidades de CO en un solo reactor. A baja temperatura, las reacciones de descomposición indeseables que se encuentran típicamente cuando los carbohidratos se calientan a una temperatura elevada se minimizan.

La conversión de etanol y los rendimientos de producción de hidrógeno varían significativamente con el tipo de catalizador, método de preparación del catalizador y condiciones de la reacción. La producción de hidrógeno por ESR procede a presión atmosférica pero requiere una alta temperatura de reacción y una alta relación de agua a etanol. La conversión completa de es esencial para lograr un proceso económico y el catalizador tiene un papel importante porque aumenta la velocidad de reacción de tal manera que el sistema tiende hacia el equilibrio termodinámico. El diseño de un catalizador adecuado para la producción de H_2 debe incluir las siguientes evaluaciones: (1) la elección del metal activo, (2) el tipo de soporte con propiedades superficiales adecuadas, (3) el método de preparación, (4) la necesidad de aditivos/dopantes, (5) la proporción de agua a etanol y (6) la reacción a una óptima temperatura considerando la formación de coque y subproductos (CH_4 , CO , CO_2 , y C_2H_4). Versatilidad, coste, durabilidad y funcionamiento del combustible en condiciones transitorias también son aspectos críticos a tener en cuenta. Metales no nobles (es decir, Ni , Co , Cu , $Ni - Cu$) o metales nobles (es decir, Pt , Pd , Ru , Rh , Ir) sobre soportes adecuados son prometedores para obtener un alto rendimiento de hidrógeno; las principales dificultades están relacionadas con la formación de subproductos y una vida útil corta del catalizador. Entre los metales no nobles, hasta ahora, el Ni es el mejor catalizador para la producción de H_2 por ESR, mientras que entre todos los metales nobles, el Rh produce la mejor actividad y

selectividad para H_2 porque este metal favorece la ruptura del enlace $C - C$. Los soportes proporcionan la dispersión de metales y promueven la migración de los grupos OH superficiales hacia el metal en presencia de agua a alta temperatura. El Al_2O_3 es un soporte común para metales nobles o nobles. El mecanismo de desactivación del catalizador es uno de los temas más importantes a investigar en las condiciones de reformado. Se atribuye la desactivación de los catalizadores durante el ESR a la acumulación de especies similares al acetato en los soportes. La alta estabilidad de estas especies de acetato podría bloquear la migración de etóxidos intermedios desde el soporte hasta las partículas metálicas, donde se descomponen para producir hidrógeno. También se cree que el etileno y la acetona son las especies responsables de la fuerte desactivación de catalizadores observada a bajas temperaturas de reformado (250 °C). A pesar de estas indicaciones el proceso de desactivación del catalizador aún no se comprende del todo, aunque la formación de coque y la sinterización de los metales se suelen abordar como las principales razones de la corta vida útil del catalizador [7].

Se considera el butanol como un compuesto representativo de los alcoholes presentes en los bioaceites. Además, el n-butanol puede ser obtenido a partir de la biomasa por fermentación. En comparación con otros alcoholes (por ejemplo, etanol y metanol), el n-butanol exhibe una serie de ventajas que incluyen un mayor contenido de hidrógeno (13,5% en peso) que el etanol o metano, menor presión de vapor y mayor tolerancia al agua. Además, el n-butanol puede ser transportado por tuberías de distribución de combustible convencionales. Desde el punto de vista de la producción de H_2 , mediante SR, se pueden obtener hasta 12 mol de H_2 a partir de 1 mol de butanol, según la siguiente reacción (43):



Para el SR de alcoholes superiores, los catalizadores a base de cobalto son eficientes para la escisión de enlaces $C-C$. Sobre la base de cálculos termodinámicos en condiciones óptimas de la reacción del reformado con vapor del butanol para la producción de H_2 y utilizando una relación molar de alimentación de agua a butanol entre 1 y 18, con una presión y temperatura que van de 1 a 50 *bar* y 300-900 °C, respectivamente. En estas condiciones, el rendimiento de H_2 y CO se maximizaría mientras que la formación de metano debe ser limitada. En particular, el rendimiento de H_2 resultaría cercano al 75-80% mientras que teóricamente, la formación de coque quedaría completamente inhibida bajo estas condiciones de funcionamiento. Para la ESR, el principal problema en el SR del butanol es la formación de coque. Desafortunadamente, el butanol no es térmicamente estable; antes de alcanzar la superficie catalítica, puede descomponerse para formar diferentes compuestos intermedios que puede promover la formación de coque por diferentes mecanismos una vez que llegan a la superficie del catalizador. Para limitar este fenómeno, se propuso la adición de oxígeno a la corriente de reacción. Por supuesto, bajo condiciones de reacción tan drásticas (procesos de oxidación que ocurren en la superficie del catalizador), la sinterización de la fase activa se vuelve importante con repercusiones negativas para la estabilidad del catalizador.

Una plataforma química atractiva de la biomasa es el glicerol, que fue identificado como uno de los 12 productos químicos más importantes de origen biológico. Actualmente, el glicerol representa el principal subproducto de la industria del biodiesel. El aumento global de la producción de biodiesel ha llevado a un aumento simultáneo de la cantidad de glicerol crudo, causando una bajada de su precio. Por lo tanto, han emergido la identificación de salidas de alto valor añadido para el glicerol crudo, como la producción de portadores de energía (H_2 y CH_4) u otras sustancias químicas y productos químicos intermedios (acroleína, metanol o gas de síntesis) con una activación en I+D

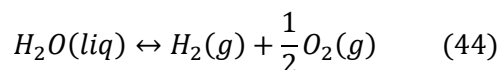
Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

para aumentar la economía general del proceso de biodiesel. El glicerol se puede convertir en hidrógeno o gas de síntesis a través de una POX catalítica con O_2 , reformando con H_2O o CO_2 , y pirólisis. Entre estas reacciones, el reformado catalítico de glicerol en fase gaseosa o acuosa es mucho más atractivo porque el hidrógeno tiene amplias aplicaciones en muchas industrias y es un combustible limpio; el gas de síntesis, una mezcla de CO y H_2 , se puede convertir comercialmente en alcoholes (particularmente metanol) e hidrocarburos líquidos.

3.2.7. *Electrólisis del agua.*

La producción de hidrógeno renovable con cero emisiones netas de gases de efecto invernadero juega un papel importante en el desarrollo de una economía de hidrógeno limpia y sostenible. El hidrógeno renovable se puede producir utilizando energía solar directamente en la división termoquímica del agua para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno. Sin embargo, en términos de beneficio económico potencial, la división termoquímica del agua no es tan atractiva como la electrólisis del agua. La fotocatalisis es otro método potencial para la producción de hidrógeno renovable mediante el uso directo de la radiación solar para reducir el agua. Para el presente desarrollo de la tecnología, la eficiencia fotocatalítica es demasiado baja para ser económicamente competitiva. Se necesita más investigación y desarrollo para mejorar los diseños de los catalizadores y los reactores. Actualmente, la electrólisis del agua se considera la tecnología más práctica y prometedora para la producción de hidrógeno renovable utilizando las fuentes de energía renovables de forma indirecta. Las tecnologías de energía solar fotovoltaica y eólica bien desarrolladas pueden emplearse para generar electricidad, y la electricidad puede energizar los electrolizadores para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno como subproducto. Existen varios tipos de celdas de electrolizador que se diferencian principalmente por los tipos de electrolitos utilizados. Una celda de electrolizador de membrana de intercambio de protones (PEMEC) hace uso de una membrana de electrolito de un polímero conductor de protones para separar los protones y los iones de oxígeno en el proceso de producción del hidrógeno electrolítico. La temperatura de funcionamiento es baja (320–360 K) porque el agua debe alimentarse en forma líquida para mantener una alta conductividad iónica del electrolito PEM. Las celdas de electrolizador de óxido sólido de alta temperatura alimentadas con vapor (SOEC) pueden producir hidrógeno con un requisito de energía eléctrica menor que el PEMEC de baja temperatura porque los electrodos SOEC son más reactivos y el electrolito es más conductor de iones a alta temperatura. La SOEC ha sido reconocida como una tecnología prometedora para plantas de producción de hidrógeno estacionarias a gran escala. Se revela que el desempeño de la SOEC depende en gran medida de múltiples parámetros de los materiales de la celda, el diseño estructural y las condiciones operativas. Para un mayor desarrollo de la tecnología para lograr una mayor eficiencia de la transformación de electricidad a hidrógeno, es importante comprender los detalles del transporte de masa y las reacciones electroquímicas que tienen lugar en paralelo.

El concepto de economía del hidrógeno se basa en el uso de hidrógeno como portador de energía la finalidad de almacenar fuentes de energía renovables transitorias. La reacción de la división del agua se puede utilizar para ese propósito:

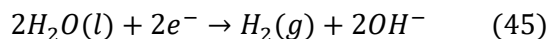


Las principales ventajas de la ecuación (44) para la implementación de una economía de hidrógeno son: (1) reversibilidad electroquímica de la reacción a temperatura ambiente; (2) la abundancia del agua en la Tierra; (3) alta densidad de energía y (4) la posibilidad de almacenar oxígeno en la atmósfera (aunque la dilución en aire reduce

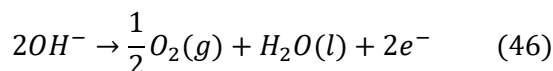
sustancialmente la eficiencia del ciclo). Las principales desventajas son: (1) el hecho paradójico de que la energía se almacena en productos químicos gaseosos que no se almacenan fácilmente; (2) reversibilidad insuficiente de la reacción acoplada redox oxígeno-agua a temperaturas cercanas a la ambiente, una fuente de pérdida de energía y (3) las cuestiones de seguridad. En una reacción electroquímica, se lleva a cabo un proceso en el que las reacciones químicas ocurren bajo la influencia de un campo eléctrico producido por electrodos. Generalmente, los electrodos son metales sólidos o semiconductores. Además del electrodo, se requieren dos tipos de conductores de carga eléctrica para formar un circuito externo (conductor electrónico) y un circuito interno (conductor de especies iónicas). El medio que conduce a las especies iónicas se denomina electrolito. A partir de eso, en electroquímica, la energía eléctrica es el conductor que proporciona al menos la energía libre necesaria para que ocurra la reacción deseada. Algunas reacciones electroquímicas son reversibles, como las de las baterías recargables y celdas de combustible reversibles/celdas de electrolizador. Los electrones se transfieren directamente desde los electrodos hacia o desde las moléculas y átomos involucrados en las reacciones. Es por eso que en los electrodos se producen reacciones de oxidación-reducción (o redox). En una celda electroquímica completa, se produce una reacción completa que consta de dos semirreacciones que tienen lugar en lugares separados. Habrá una semirreacción de oxidación y una semirreacción de reducción. Las especies iónicas se intercambian entre las dos reacciones a través de un medio que es el electrolito, mientras que los electrones se transfieren a través del circuito externo. La electrólisis es una reacción electroquímica no espontánea que requiere el consumo de energía eléctrica para que se produzca. El reverso de la electrólisis, es decir, el proceso de la celda de combustible, es espontáneo y producirá electricidad, consumiendo un combustible (generalmente hidrógeno). El proceso de electrólisis de agua (o vapor) puede verse como una superposición de reacciones electroquímicas simultáneos o secuenciales que ocurren en las proximidades de los electrodos (semirreacciones) con el efecto general de dividir la molécula de agua y separar los productos gaseosos (hidrógeno y oxígeno). El electrodo conectado en el polo positivo de la fuente de potencia se denota como ánodo, mientras que el polo negativo es el cátodo. En un proceso típico de electrólisis de agua, el oxígeno se desarrolla en el ánodo mientras que el hidrógeno se produce en el cátodo. El análisis de un proceso electroquímico debe considerar varios aspectos. El más fundamental es la termodinámica, es un análisis que determina las fuerzas impulsoras del proceso basado en la aplicación de leyes de conservación como la conservación de energía (primera ley de la termodinámica), conservación de masa, conservación de carga eléctrica, principios del equilibrio termodinámico y otros métodos específicos. El análisis termodinámico debe ir acompañado de un análisis cinético, y además, el estudio de los fenómenos de transporte dentro de los electrolizadores es importante y no puede pasarse por alto. Algunos aspectos adicionales pueden derivarse del análisis de materiales, análisis económico y análisis de impacto ambiental. Los electrolitos permiten la conducción de iones y no conducen electrones. Bajo la influencia del campo eléctrico, los iones positivos (o cationes) se mueven desde el ánodo al cátodo. Los aniones (o iones cargados negativamente) se mueven a través del electrolito desde el cátodo al ánodo donde consume mientras libera electrones. Dependiendo de la naturaleza del electrolito, los iones que son más móviles pueden ser aniones o cationes. En los electrolitos ácidos, los cationes son aquellos que se transportan mientras se encuentran en los electrolitos alcalinos; los aniones son los portadores de carga. Hay dos parámetros experimentales principales para llevar a cabo la electrólisis del agua: temperatura y pH del electrolito. Las tecnologías para la electrólisis del agua se pueden clasificar en procesos de baja temperatura ($T < 150\text{ }^{\circ}\text{C}$), procesos de media temperatura media ($200\text{ }^{\circ}\text{C} < T < 600\text{ }^{\circ}\text{C}$) y procesos de alta temperatura ($> 600\text{ }^{\circ}\text{C}$). En cuanto al pH , las reacciones de semicelda difieren con el pH del electrolito [8].

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Las características generales de las celdas de electrólisis de agua alcalina se muestran en la figura 54, donde se aprecian dos electrodos metálicos sumergidos en un electrolito líquido. Suelen utilizarse las soluciones acuosas de KOH o $NaOH$ para ese propósito. La concentración de la disolución del electrolito suele ser de hasta un 40% en peso para proporcionar una conductividad eléctrica máxima a temperaturas de hasta 90 °C. En el cátodo del electrolizador tiene lugar la reducción de agua según (45):



y la oxidación de iones hidroxilo tiene lugar en el ánodo según(46):



Solo se consume agua durante el proceso y por lo tanto, se debe suministrar agua a la celda para alimentar la reacción y mantener la concentración del electrolito en un valor óptimo. A la temperatura de funcionamiento habitual (60-80 °C), vapor de agua y trazas de electrolito también son arrastrados por el gas producto. Sobre una base seca, la pureza del hidrógeno es normalmente del 99,9%.

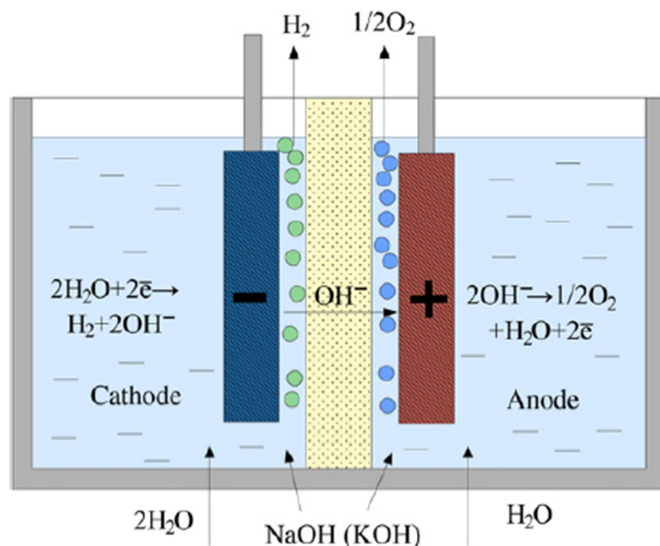


Figura 54 – Esquema de una celda alcalina de electrólisis [8].

Como se puede ver en la figura 54, un separador de células (generalmente un material poroso e impregnado de electrolitos) se coloca entre los dos electrodos para evitar la recombinación inversa espontánea de H_2 y O_2 en agua. En una configuración de separación de celda, los dos electrodos masivos se colocan cara a cara, permitiendo un pequeño espacio (unos pocos mm de espesor) de electrolito entre los electrodos y el separador donde se desprenden H_2 y O_2 gaseosos. A medida que se incrementa la densidad de corriente, las burbujas de gas tienden a formar una película altamente resistiva en la superficie de ambos electrodos y como resultado, la densidad de corriente operativa se limita a valores de hasta unos 100 mA/cm^2 . En la configuración más eficiente de celda con espacio cero, los dos electrodos son porosos y se encuentran presionado contra el separador de células. Así, la distancia entre polos es menor y se desprenden gases en la parte posterior de los electrodos, lo que permite alcanzar unos valores mayores de densidad de corriente. Generalmente se utilizan rejillas de acero como materiales para los electrodos. En algunos casos, para mejorar la transferencia

cinética de carga, estas rejillas están cubiertas con una capa de porosa de níquel producido por lixiviación del Zn a partir de la aleación Ni – Zn (níquel Raney). Durante varias décadas, el amianto se ha utilizado para el separador de diafragma poroso del cátodo y ánodo. Pero debido a la toxicidad del material (la inhalación de amianto fibras pueden causar cáncer de pulmón), ha sido necesario la utilización de materiales inofensivos que ha llevado al desarrollo de una gran variedad de soluciones alternativas, en particular al desarrollo de materiales compuestos a base de polímeros. Debemos mencionar que la presencia de un diafragma poroso genera algunos problemas operativos específicos. En particular, los problemas de seguridad pueden volverse críticos, especialmente a presiones elevadas, debido a la posible mezcla de los gases del producto. Además, la pureza del gas tiende a disminuir cuando la presión de funcionamiento aumenta. Las ventajas de la electrólisis de agua alcalina sobre otros procesos de electrólisis del agua son los siguientes: (1) gastos de capital relativamente menores debidos al uso de materiales de celda baratos (electrodos y separadores), (2) tecnología probada con costes operativos bien establecidos; (3) demostración de unidades de gran capacidad; y (4) se puede usar agua cruda directamente en el proceso sin necesidad procedimientos específicos de purificación. En el lado menos positivo, la calidad del hidrógeno (y oxígeno) es bastante bajo (el hidrógeno contiene impurezas de oxígeno, vapor de agua con álcali) y una mayor pureza del hidrógeno requiere una etapa de purificación adicional. La mayoría de los electrolizadores de agua alcalina están contruidos utilizando una configuración de filtro prensa. La pila está hecha por la conexión en serie de hasta varios cientos de celdas elementales. Cada celda individual comparte una placa metálica común (las llamadas placas bipolares) con las celdas vecinas.

La eficiencia define la eficiencia de la transferencia de carga en un sistema electroquímico. En una electrólisis alcalina de agua (AWE), esta es efectivamente la eficiencia de la producción del gas oxígeno en el ánodo, y la eficiencia de la formación de gas hidrógeno en el cátodo. El sobrepotencial es la diferencia de potencial entre el potencial electroquímico determinado termodinámicamente y el valor observado experimentalmente. La eficiencia de voltaje describe la fracción de energía perdida debido al sobrepotencial. De la primera ley de electrólisis de Faraday, sabemos que la masa de agua electrolizada en el cátodo de la AWE es directamente proporcional a la cantidad de carga transferida, en culombios. La constante de Faraday (F) es la carga eléctrica asociada con un mol de electrones, y tiene una magnitud de 96485 C/mol . Por lo tanto, la magnitud total de carga requerida hipotéticamente para producir un mol de hidrógeno por electrólisis de agua (L_0) es dada por (47):

$$L_0 = \frac{zF}{\nu} \quad (47)$$

donde ν es el coeficiente estequiométrico de la reacción y z el número de electrones transferido. En la práctica, este valor a menudo se convierte desde la carga requerida para convertir un mol de material, al requerido para producir el volumen molar de gas a temperatura y presión nominal. Esto es más útil, ya que el hidrógeno se produce como gas en el electrodo y el volumen se puede controlar fácilmente. Sustituyendo mediante la ley de los gases ideales en la ecuación (47) obtenemos la carga total hipotética necesaria para producir el volumen molar (Q_0):

$$Q_0 = \frac{L_0}{(RT/P)} = \frac{zF/\nu}{(RT/P)} \quad (48)$$

donde R es la constante del gas ideal, T es la temperatura y P es la presión. Este valor generalmente se da en unidades de $\text{C/m}^3\text{N}$ en lugar de simplemente C/m^3 donde la N se refiere al volumen normal, medido a $0\text{ }^\circ\text{C}$ (T_0) y 1 atm (P_{00}). En el caso del HER (ecuación

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

45), el coeficiente estequiométrico es 1 y el número de electrones es 2. Por lo tanto, Q_0 para el hidrógeno se calcula a partir de la ecuación (45) para ser $8.6 \times 10^6 \text{ C/m}^3\text{N}$ (es decir, $2.39 \text{ kAh/m}^3\text{N}$). El valor para el OER es el doble, ya que el número de electrones es 4 en este caso. La eficiencia faradaica (ε_F) es la relación entre la carga hipotética, Q_0 , y la carga observada, Q (ecuación 49):

$$\varepsilon_F = \frac{Q_0}{Q} \quad (49)$$

Esta eficiencia disminuirá si hay un cortocircuito en la celda AWE. Dado que la ecuación (44) procederá en ambas direcciones, la eficiencia faradaica también disminuirá si el gas hidrógeno y oxígeno pueden penetrar a través del diafragma y reaccionar entre sí (fenómeno conocido como crossover). Usando el cambio en la energía libre de Gibbs (ΔG) para la ecuación (44), podemos calcular el potencial de descomposición teórico (U_G) mediante la ecuación (50):

$$U_G = \frac{\Delta G}{zF} \quad (50)$$

En el caso de la electrólisis de agua líquida, ΔG es 237.2 kJ/mol (a 25°C y 1 atm), y, por lo tanto, se calcula que U_G es 1.229 V . La eficiencia de voltaje (ε_V) viene dada por la relación entre el potencial de descomposición medido (U) y el potencial de descomposición teórica mediante la ecuación (51):

$$\varepsilon_V = \frac{U_G}{U} \quad (51)$$

En una AWE real, el sobrepotencial también debe tenerse en cuenta. Esto incluye las contribuciones tanto no lineales como óhmicas (lineales). Por tanto, la eficiencia de voltaje debe ser menor que 1, y el funcionamiento a mayor densidad de corriente tiende a disminuir la eficiencia de voltaje. También se puede considerar la eficiencia en términos de cambio de entalpía (ΔH). El potencial basado en el cambio de entalpía se llama potencial termoneutral, U_H (ecuación 52):

$$U_H = \frac{\Delta H}{zF} \quad (52)$$

En la electrólisis del agua, ΔH es 285.8 kJ/mol (a 25°C y 1 atm), y por lo tanto $U_H = 1.481 \text{ V}$. Cuando una AWE se opera a baja densidad de corriente, un calor adicional debe suministrarse para compensar los procesos endotérmicos, la eficiencia de voltaje termoneutral puede ser mayor que 1, y este valor se aplica con frecuencia en sistemas regenerativos de pilas de combustible, que consisten en una pila de combustible y un electrolizador de agua. Utilizando la eficiencia de voltaje termoneutral para el electrolizador de agua consistente con la eficiencia de voltaje que se calcula para la celda de combustible en este caso, da una eficiencia combinada de menos de 1 para el sistema de pila de combustible regenerativa. Los potenciales de la electrólisis dependen de las condiciones de funcionamiento. Los potenciales representativos para la electrólisis bajo presión atmosférica a $70\text{--}80^\circ\text{C}$ oscilan entre 1.84 y 2.25 V ($0.13\text{--}0.23 \text{ A/cm}^2$). Las pérdidas de sobrepotencial no lineal en el ánodo y cátodo son grandes y tienen mucha influencia. Este es el principal factor de pérdida de energía y, por tanto, de la disminución de la eficiencia de voltaje en la AWE. Cuando aumenta la densidad de corriente, el sobrepotencial óhmico es dominante, atribuido a la conducción iónica a través de la solución electrolítica y el diafragma. Aunque el potencial de electrólisis en la AWE es similar al del electrolizador de agua de membrana de electrolito de polímero (PEM), la AWE opera a una baja densidad de corriente para suprimir pérdidas de sobrepotencial. Para compensar esto, el tamaño físico de las AWE es generalmente relativamente grande, debido al mayor número de celdas y/o áreas electroquímicas activas requeridas.

El trabajo realizado también se utiliza como índice de desempeño para la AWE. Este es el de la energía eléctrica necesaria para producir hidrógeno u oxígeno gaseoso. El trabajo realizado los obtenemos de multiplicar la carga Q con el potencial de electrólisis, U (ecuación 53).

$$W = Q \times U = \frac{Q_0 U_G}{\varepsilon_F \varepsilon_V} \quad (53)$$

El límite hipotético para el trabajo realizado se obtiene utilizando un valor de 1 para ambos ε_F y ε_V . Obtener un valor de U_G basado en el cambio en la energía de Gibbs (a 25 °C y 1 atm) produce un $W=2.94 \text{ kWh/m}^3\text{N}$. El cálculo basado en el cambio de entalpía da como resultado un valor de $W=3.54 \text{ kWh/m}^3\text{N}$. Las AWE comerciales pueden alcanzar valores de 4.3- 4.9 $\text{kWh/m}^3\text{N}$ (a 70-90 °C y presión atmosférica). Otro parámetro utilizado para evaluar el desempeño general de las AWE es la eficiencia de conversión de energía. Esto se define como la relación entre los valores medidos del trabajo realizado y el valor hipotético (ecuación 54).

$$\varepsilon_W = \frac{W_0}{W} = \frac{Q_0 U_G}{Q U} \quad (54)$$

Al sustituir los valores conocidos en esta ecuación (54) se obtiene una eficiencia del 60 al 66% basándose en el cambio en la energía de Gibbs, y del 72-82% basándose en el cambio de entalpía.

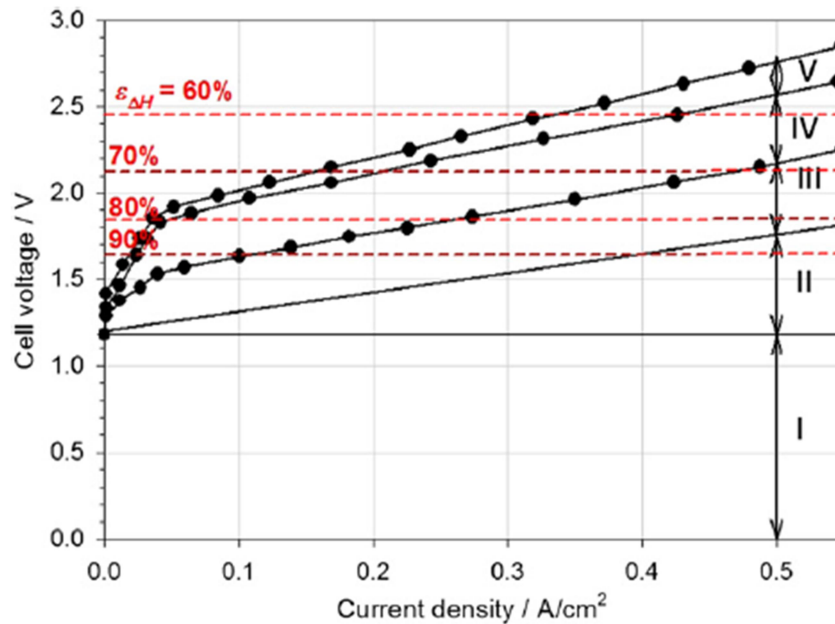


Figura 55 - Rendimientos electroquímicos de una celda convencional de electrólisis alcalina de agua. I, voltaje termodinámico; II, caída óhmica del electrolito; III, sobrevoltaje anódico asociado con el OER; IV, sobrevoltaje catódico asociado al HER; V, caída óhmica en la línea eléctrica principal. $\varepsilon_{\Delta H}$ =eficiencia entálica [8].

La eficiencia de las celdas es una función de la densidad de la corriente de funcionamiento. Se requieren densidades de corriente mayores para reducir los gastos de capital pero al mismo tiempo, densidades de corriente más bajas son necesarias para reducir los costes operativos (en particular, el consumo de electricidad por unidad de masa). Se debe encontrar un compromiso intermedio. La curva de polarización típica de una celda de electrólisis de agua alcalina se representa en la figura 55. Las diferentes

contribuciones al voltaje total de electrólisis también son trazadas en la figura 55. La caída óhmica a través del electrolito y la evolución de los sobrevoltajes de reacción contribuyen igualmente a las pérdidas de potencia. La AWE es probablemente el tipo de electrólisis más exitoso de los sistemas comercializados hasta la fecha. Esto se debe en gran parte a los materiales simples requeridos (sin la necesidad de una resistencia a los ácidos) y los materiales de los electrodos baratos. Las AWE han jugado un papel importante en el suministro de gas hidrógeno a plantas químicas industriales. Sin embargo, recientemente los métodos de producción de hidrógeno termoquímica a gran escala se han vuelto más populares, debido al aumento del precio de la electricidad. El enfoque de las AWE se ha desplazado a las plantas de pequeña escala (figura 56), en el rango de $10\text{-}100\text{ m}^3/\text{h}$, concentrándose en una mayor eficiencia de la conversión de energía. En general, se espera que las AWE se conviertan en una tecnología clave en los próximos años, para producir gas hidrógeno para vehículos de pila de combustible [8].

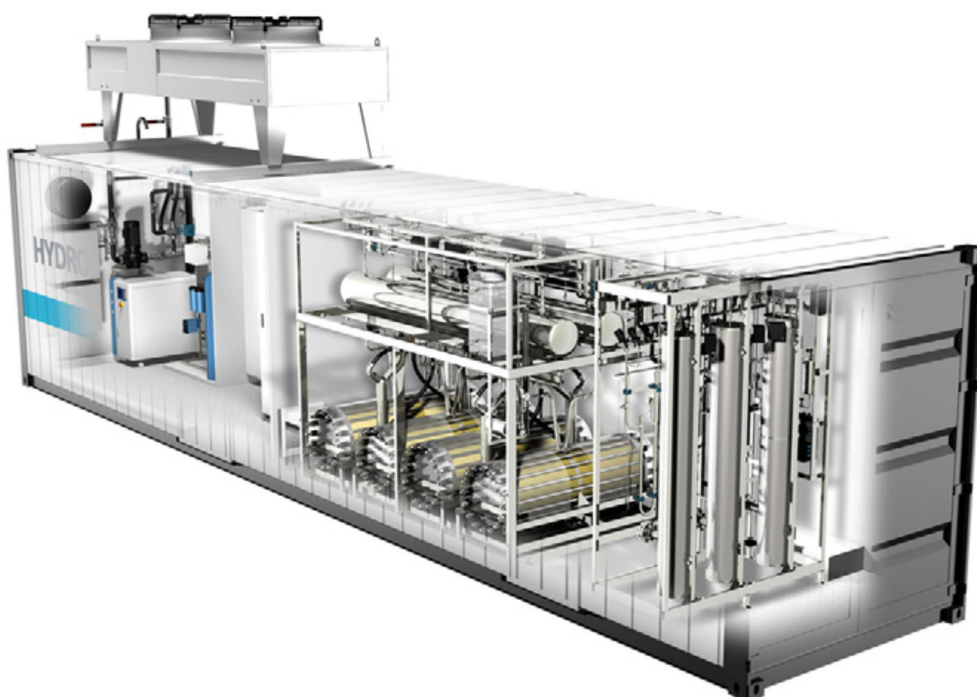
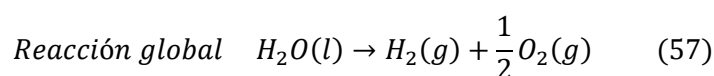
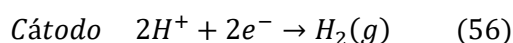
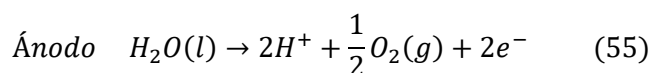


Figura 56 – Generador alcalino de hidrógeno [Fuente: Internet].

Otro tipo de electrolizadores de agua son los de electrolito de membrana de polímero (PEMWEs), o como son conocidos de otra manera como electrolizadores de agua con membrana de intercambio de protones o electrolito de polímero sólido. Los protones se conducen a través del PEM, que actúa como una solución ácida. Las siguientes reacciones electroquímicas proceden cuando se aplica voltaje externo:



El agua se oxida en el ánodo para formar gas oxígeno, protones y electrones. Los protones resultantes se conducen a través del electrolito de membrana polimérica (PEM)

y luego se reducen en el cátodo, reaccionando con electrones para producir gas hidrógeno. Esto contrasta con el caso de la AWE, en el que los iones OH^- eran el portador de carga iónica. La eficiencia faradaica y la eficiencia de voltaje (como hemos definido para los electrolizadores de agua, AWE) se utilizan comúnmente para evaluar el rendimiento de los PEMWEs. Sin embargo, las principales pérdidas de energía en los PEMWE son bastante diferentes en comparación con la AWE. La eficiencia faradaica de los PEMWE es generalmente mayor, parcialmente debido al denso PEM utilizado para separar los electrodos, en comparación con el diafragma poroso utilizado en la AWE. Esto reduce significativamente el cruce de gases (crossover). Además, se puede lograr una operación con densidad de corriente más alta con un valor de sobrepotencial óhmico más bajo. Sin embargo, el cruce de gas puede convertirse en un problema en la PEMWE si se opera a alta presión (por ejemplo, varias decenas de MPa). Con respecto al potencial de descomposición teórico y la eficiencia de voltaje, que describen para las AWE (ecuación 50 y 51) también son válidas para el PEMWE. Sin embargo, los factores que contribuyen al sobrepotencial son bastante diferentes entre las dos clases de electrolizadores. Por ejemplo, el espacio entre electrodos en un PEMWE (por ejemplo, varios cientos de micrones) es mucho más pequeño que en un AWE, lo que resulta en una significativa disminución de las pérdidas óhmicas. Esto da como resultado un voltaje de electrólisis más bajo en un PEMWE en comparación con los AWE que funcionan con la misma densidad de corriente y, en consecuencia, una alta eficiencia de voltaje. Un voltaje de electrólisis representativo para PEMWE es 1.65-1,80 V ($1-2 \text{ A/cm}^2$). El sobrepotencial del ánodo es el principal contribuyente al aumento del voltaje de electrólisis. Aunque los impactos de los sobrepotenciales del ánodo y el cátodo son los mismos que en el caso de los AWE, el sobrepotencial del ánodo es dominante en el caso de los PEMWEs. Por lo tanto, reducir el sobrepotencial del ánodo es la cuestión más importante para lograr un mayor rendimiento en la práctica. El trabajo realizado (como se describe en la ecuación 53) y la eficiencia de conversión de energía (ecuación 54) también se utilizan para cuantificar el desempeño del PEMWE. Como hemos mencionado, el sobrevoltaje en un PEMWE es inherentemente pequeño en comparación con los AWEs. Por lo tanto, el trabajo realizado en una PEMFC también es comparativamente pequeño, lo que resulta en una mayor eficiencia de conversión de energía del 80-90%, basada en el cambio de entalpía de la electrólisis del agua.

En las celdas de electrólisis PEM, se utiliza una membrana ácida como un electrolito sólido en lugar de un electrolito líquido. El diseño básico de dicha celda con sus componentes principales se muestran en la figura 57. Las dos medias celdas están separadas por la membrana ácida sólida, que comúnmente es llamada membrana de intercambio de protones o electrolito de membrana polimérica (PEM). A veces, también se utiliza la expresión electrolito de polímero sólido (SPE). En la mayoría de los diseños de las celdas, los electrodos se depositan directamente sobre la membrana, creando el componente clave de una celda de electrólisis PEM, el conjunto de electrodos de membrana (MEA). El MEA se intercala entre los distribuidores/colectores de corriente porosos. En algunos diseños de celda, los electrocatalizadores se recubren sobre los colectores de corriente. Siguiendo la nomenclatura conocida de las pilas de combustible, esta combinación se llama electrodo de difusión de gas (GDE). Los colectores de corriente permiten que fluya una corriente eléctrica desde las placas bipolares a los electrodos y, simultáneamente, el suministro de agua reaccionante y la eliminación de las burbujas de gas generadas por los electrodos. Las placas bipolares encierran las dos medias celdas y proporcionan la conexión eléctrica a la fuente de alimentación externa. Por lo general, ellas incluir estructuras de campo de flujo para mejorar el transporte del agua líquida a los electrodos y del oxígeno e hidrógeno fuera de la celda. Marcos con elementos de sellado o juntas de apriete se intercalan entre las celdas para evitar las fugas de gas y agua desde el interior al medio ambiente. Con todo, las principales

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

características del diseño y los componentes utilizados para las celdas de electrólisis PEM ofrecen varias ventajas sobre otras tecnologías de electrólisis:

- La membrana como electrolito sólido es muy delgada, lo que permite una vía de transporte de protones más corta y por lo tanto menor pérdida óhmica.
- Los electrocatalizadores hechos a partir de elementos del grupo de metales de platino habilita una alta eficiencia y una cinética rápida.
- Dado que el electrodo se recubre como una capa fina directamente en la membrana, se facilita el transporte de protones desde los sitios de reacción al electrolito sólido, lo que minimiza la limitación del transporte de masa.
- El electrolito está inmovilizado en la membrana y no se puede lixiviar de la membrana o contaminar por los gases producidos.
- La membrana proporciona una alta estanqueidad a los gases.
- El diseño de la celda es muy compacto, lo que resulta en una baja inercias térmicas con tiempos de calentamiento y enfriamiento rápido, y en combinación con la cinética rápida de los electrocatalizadores, con una respuesta muy rápida incluso en condiciones ambientales.
- Solo se alimenta agua pura a la celda lo que implica un diseño de sistema simple.

Las principales desventajas de la tecnología de la electrólisis del agua PEM se pueden resumir de la siguiente manera:

- La membrana como electrolito sólido es más caro que el electrolito líquido de la tecnología alcalina.
- La membrana es una lámina fina y sensible que puede dañarse mecánicamente por un diseño y funcionamiento de la celda inapropiado.
- Puede ocurrir degradación química dependiendo de los materiales usados.
- La naturaleza corrosiva de la membrana requiere componentes metálicos más costosos para las placa bipolares, colectores porosos de la corriente y los electrocatalizadores basados en platino.
- Los electrodos son principalmente sistemas catalizadores con estructuras a nanoescala que requiere de una exhaustiva comprensión para una alta durabilidad electroquímica.

Para producir mayores cantidades de hidrógeno más altas, varias celdas están conectadas eléctricamente en serie e hidráulicamente en paralelo como una pila. Aquí, una placa bipolar separa dos celdas adyacentes, de modo que simultáneamente actúa como el ánodo de una celda y el cátodo de la celda adyacente. El tipo de electrolizador más común es la configuración tipo filtro prensa para la pila de celdas presurizadas bipolares para la electrólisis de agua PEM. Las placas de presión fijan los componentes de las celdas y proporcionan la fuerza de sujeción mediante tornillos y tuercas roscadas.

Los polímeros de intercambio catiónico a base de flúor se utilizan generalmente en las membranas. Nafion es un material ionomérico bien conocido que se usa comúnmente en las PEMFC y también se utiliza normalmente en los PEMWE. Sin embargo, el espesor y el peso equivalente de la membrana tienen diferentes requisitos. En funcionamiento, la membrana de los PEMWE está completamente hidratada y experimenta una dilatación. Cuando el PEMWE se detiene, la membrana se deshidrata y se contrae. Este comportamiento cíclico resulta en la imposición de tensiones mecánicas significativas, y por lo tanto debe tener suficiente espesor para soportar esta carga. El peso equivalente se relaciona con el grado de expansión y contracción, y se debe elegir de forma apropiada además del espesor adecuado. Los electrocatalizadores de iridio o a base de iridio se utilizan generalmente en el ánodo, y el platino se utiliza en el cátodo. Los factores que influyen en la elección de estos materiales son su resistencia a la corrosión en ácido y la actividad catalítica. La capa del electrocatalizador es generalmente

fabricado mediante deposición no electrolítica o impresión por pulverización con prensado en caliente. El desarrollo de la capa de electrocatalizador es probablemente el mayor problema en los PEMWE, y electrocatalizadores con mayor actividad, mayor durabilidad y menor coste son requeridos. En particular, se necesitan nuevos soportes de catalizador en el ánodo. El carbono se utiliza convencionalmente como soporte del platino, por ejemplo, en las PEMFC. Sin embargo, en el caso de los PEMWEs, el potencial del ánodo es alto, lo que genera una cantidad significativa de corrosión por el carbono. El suministrador de la corriente tiene varios roles importantes en el PEMWE. Debe ser eléctricamente buen conductor, permitiendo el transporte de masa (es decir, el oxígeno producido y el hidrógeno debe poder pasar a través de él), y debe mejorar la transferencia de calor entre la capa de electrocatalizador y el separador. Es equivalente a la capa de difusión de gas (GDL) en el caso de las PEMFC. Sin embargo, a diferencia de la GDL (que está generalmente hecha de fibra de carbono) el suministrador de la corriente generalmente es titanio sinterizado bañado con platino en el ánodo, para sobrevivir en un ambiente altamente corrosivo. El baño de platino reduce la resistencia de conexión. El carbono poroso se utiliza como el proveedor de corriente en el cátodo [7].

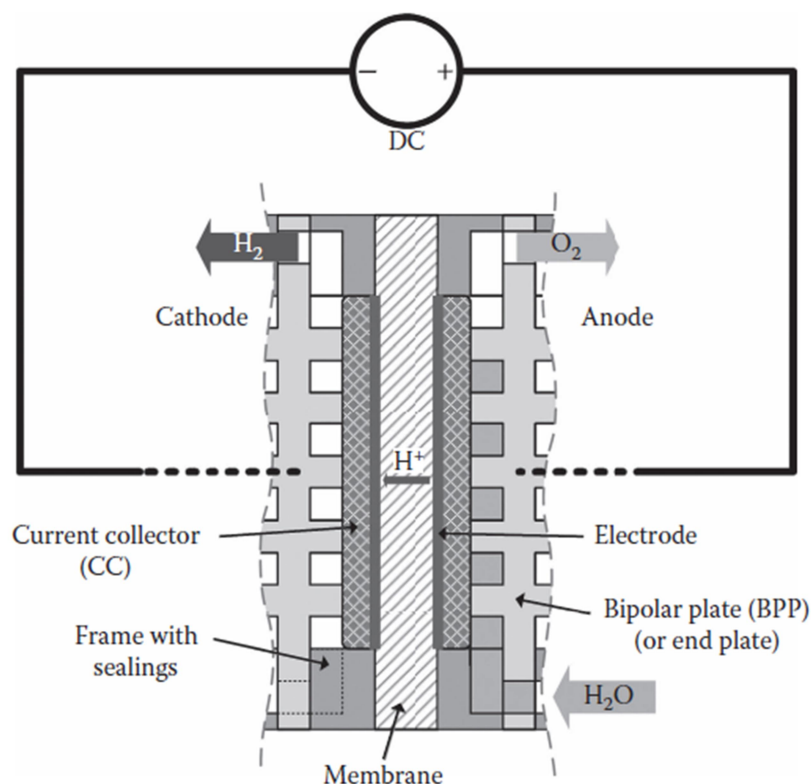


Figura 57- Diseño básico simplificado de una sola celda en una electrólisis de agua PEM [7].

La celda de electrólisis PEM es el componente central de un sistema de obtención de hidrógeno y oxígeno a partir del agua de este tipo. Sin embargo, el funcionamiento de la celda solo es posible con la ayuda de varios componentes y subsistemas adicionales. El diseño básico que comprende todos los componentes y subsistemas relevantes de un sistema de electrólisis PEM se presenta en la figura 58. El sistema se compone de tres partes. El propio electrólizador PEM es el reactor químico en el que el agua se descompone con la aplicación de una corriente continua en hidrógeno y oxígeno. El

módulo PEM comprende todos los componentes periféricos para operar correctamente en las condiciones de funcionamiento deseadas (temperatura y presión) y para proporcionar los reactivos y eliminar los productos. El rectificador convierte la alimentación de entrada en corriente alterna en corriente continua. El lado del ánodo consta al menos de una bomba de circulación, un intercambiador de calor, un intercambiador de iones (principalmente en un bypass), un separador de gas/agua, un deshumificador y una válvula de control:

- El suministro de agua de alimentación está conectado al ánodo ya que el agua se consume en este lado.
- En la mayoría de los casos, la convección natural del flujo bifásico forzado por los gases ascendentes es suficiente para abastecer de agua al electrolizador. Pero un caudal de agua definido por la bomba de circulación es esencial para asegurar el enfriamiento del electrolizador.
- El intercambiador de iones es necesario para atrapar los cationes pesados metálicos como el hierro, cromo y níquel, que pueden tener su origen como producto de corrosión de componentes metálicos dentro del electrolizador.
- El separador de gas/agua se coloca encima del electrolizador y separa el flujo bifásico de oxígeno y agua provenientes de la salida de la chimenea. Dependiendo del diseño interno del sistema el separador gas/agua, en los intercambiadores de calor se instalan deflectores para ajustar la temperatura del agua y para reducir el contenido de aerosoles de oxígeno.
- Posteriormente, los gases fluyen a través del filtro coalescente para retener las gotas finas de agua líquida en el flujo de oxígeno.
- La válvula de control después del deshumificador regula la presión en el lado del oxígeno.

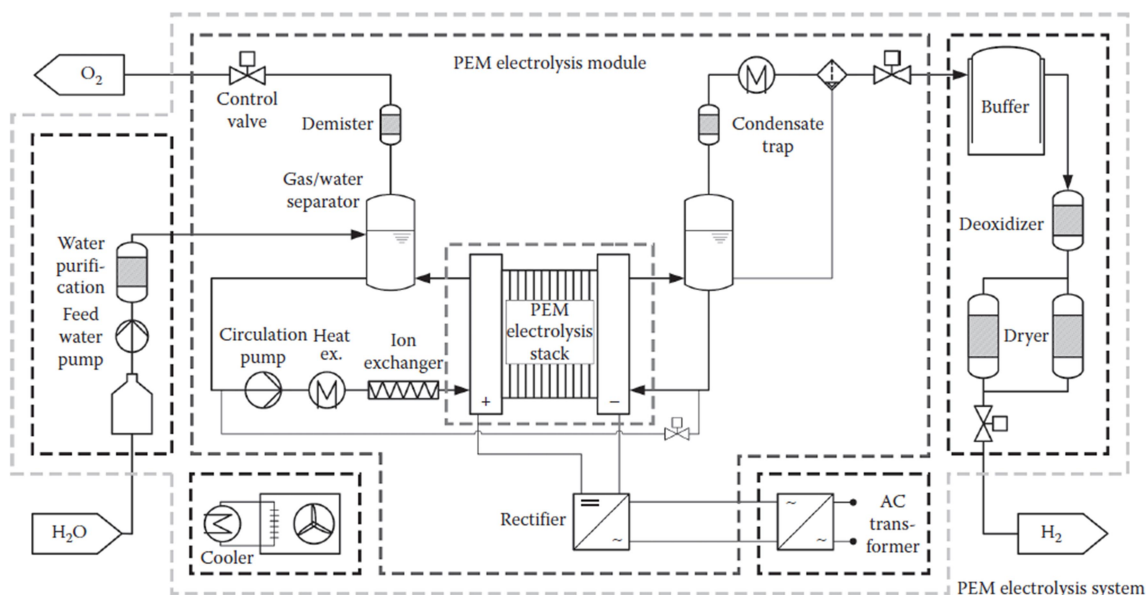


Figura 58 - Disposición general de un sistema de electrólisis PEM que consta del electrolizador, el módulo con electrónica de potencia y los subsistemas para la depuración del agua, secado del gas y la unidad de refrigeración [6].

En la mayoría de los casos, no se aplica una bomba de circulación en el lado del cátodo. Pero el agua que es transportada por un arrastre electro-osmótico desde el

ánodo al cátodo necesita separarse del hidrógeno y recogerse en el lado del cátodo. Para ello, un pequeño separador de gas/agua con el deshumificador está instalado en el cátodo. Posteriormente, se colocan un intercambiador de calor y una trampa de condensados para reducir el punto de rocío antes de la válvula de control. A través de una válvula de drenaje, se transporta el agua de vuelta al ánodo de acuerdo con el control de nivel. El sistema incluye más subsistemas auxiliares que se requieren según el lugar de instalación y la aplicación:

- Dependiendo de la calidad del agua disponible en el lugar de la instalación, una etapa de purificación de agua (por ejemplo, ósmosis inversa) es necesaria para purificar el agua de alimentación y para evitar incrustaciones en el sistema y la degradación en el electrolizador.
- La mayoría de los módulos de electrólisis PEM tienen intercambiadores de calor para la refrigeración del agua y gas, frente a la trampa de condensado. Una unidad de enfriamiento proporciona la energía de enfriamiento para estos diferentes intercambiadores de calor.
- A menudo, un depósito de gas hidrógeno se instala después de la válvula de control para garantizar un caudal constante de hidrógeno aguas abajo de la aplicación.
- Una unidad de purificación de hidrógeno purifica el gas para darle el grado de pureza exigido por la aplicación.

Las ventajas de los PEMWE en comparación con los AWE son los valores de sobrepotenciales óhmicos más bajos (debido al menor espacio entre electrodos); las restricciones de material más simples (no se utilizan soluciones líquidas alcalinas corrosivas); difusión de masa insignificante; gestión de la presión simplificada (debido a la alta resistencia mecánica del PEM); gases producto de alta pureza; un sistema simplificado y más compacto; alta densidad de corriente de operación (debido al bajo sobrepotencial); y menores costes de funcionamiento (también debido al pequeño sobrepotencial). La principal desventaja es el requisito de resistencia a la corrosión ácida en la capa de catalizador y del suministrador de corriente, y los altos costes asociados con este problema. Las ventajas anteriores significan que los PEMWEs son la opción principal para la producción de hidrógeno en estaciones locales de hidrógeno, donde se requiere un tamaño de sistema relativamente pequeño. Recientemente, los PEMWE se han combinado con las PEMFC para funcionar en modo regenerativo (pilas de combustible (RFC)). Se espera que las RFC utilicen la energía renovable de manera más eficaz, compensando el desfase entre oferta y demanda. Cuando la electricidad suministrada por las fuentes de energía renovable es excedente a la demanda, es utilizada por el PEMWE para producir hidrógeno, que se almacena. Cuando existe un déficit en la red eléctrica, la PEMFC utiliza el hidrógeno almacenado para generar electricidad. Sistemas similares también pueden diseñarse utilizando baterías secundarias. Sin embargo, tales sistemas basados en baterías se limitan a pequeña escala debido a su capacidad relativamente baja. Esto se convierte en un problema en el caso de, por ejemplo, la utilización de la energía eólica, que tiene un ciclo de fluctuación comparativamente largo, y puede proporcionar electricidad excedente durante varios días [7].

Las celdas de un electrolizador de óxido sólido de alta temperatura alimentadas con vapor (SOEC) pueden producir hidrógeno con un requisito de energía eléctrica menor que el PEMEC de baja temperatura porque los electrodos SOEC son más reactivos y el electrolito es más conductor de iones a alta temperatura. El SOEC ha sido reconocido como una tecnología prometedora para plantas de producción de hidrógeno estacionarias a gran escala. El desempeño de un SOEC depende en gran medida de múltiples parámetros de los materiales de la celda, el diseño estructural y las condiciones

operativas. Para un mayor desarrollo de la tecnología para lograr una mayor eficiencia de electricidad a hidrógeno, es importante comprender los detalles del transporte de masa y las reacciones electroquímicas que tienen lugar en paralelo. Como se ilustra en la figura 59, un SOEC convencional consta de un electrolito conductor de iones de oxígeno, un cátodo y un ánodo.

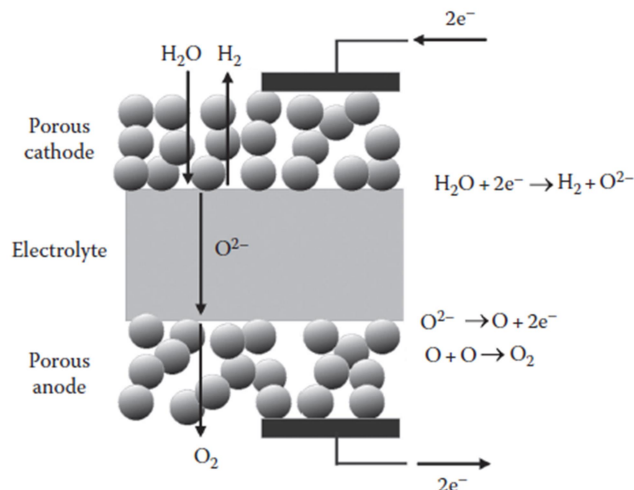
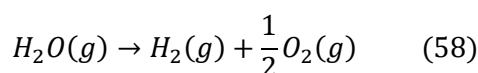


Figura 59 – Esquema de la producción de hidrógeno mediante una SOEC [4].

Cuando se alimenta vapor al cátodo poroso y se aplica un potencial eléctrico entre los dos electrodos, las moléculas de agua que se difunden a los sitios de reacción se disocian para formar gas hidrógeno e iones de oxígeno en la interfase cátodo-electrolito. El gas hidrógeno producido se difunde a la superficie del cátodo donde se puede recoger el hidrógeno. Los iones de oxígeno se transportan a través del electrolito denso hasta el ánodo. En el lado del ánodo, los iones de oxígeno se oxidan a gas oxígeno y el oxígeno producido se transporta a través del ánodo poroso a la superficie. La reacción neta de SOEC se puede escribir como:



La demanda total de energía (ΔH) para la producción de hidrógeno SOEC se puede expresar como:

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S \quad (59)$$

donde ΔG es la demanda de energía eléctrica (cambio de la energía libre de Gibbs) y $T\Delta S$ es la demanda de energía térmica. La principal ventaja de esta tecnología es que la disociación del vapor de agua requiere menos energía en comparación con el agua líquida, como se presenta en figura 60. Además, cuando aumenta la temperatura, parte de la energía eléctrica necesaria para disociar la molécula de agua puede ser reemplazada por calor. Cuando las fuentes de calor están disponibles a un precio bajo, que suele ser el caso en comparación con la electricidad, la sustitución de la demanda de electricidad por calor da como resultado una alta eficiencia y contribuye a disminuir el coste del hidrógeno producido. Sin embargo, hay un óptimo en el rango de temperatura que se utiliza para electrólisis de vapor de agua de alta temperatura (HTSE), principalmente debido a las limitaciones de los materiales, porque una temperatura alta puede ser perjudicial en términos de durabilidad y requiere el uso de aleaciones especiales caras. Por esas razones, el rango de temperatura de funcionamiento del HTSE es de alrededor de 700-900 °C.

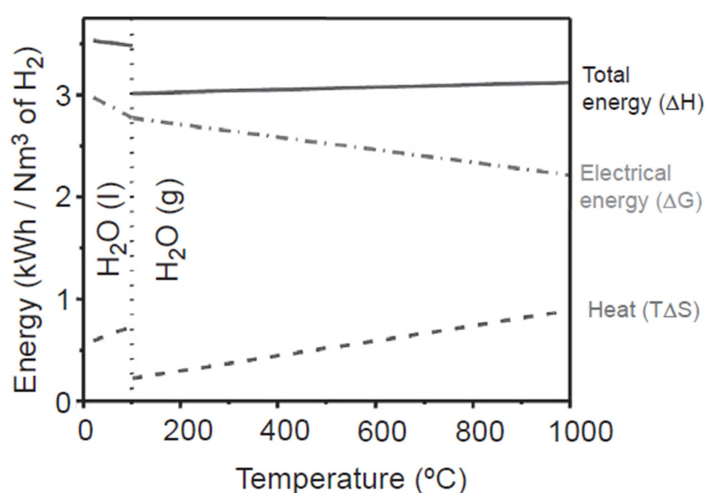
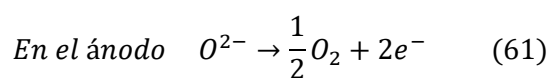
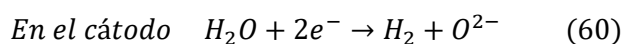


Figura 60 - Necesidad de energía para la reacción de electrólisis en función de la temperatura; entalpía (ΔH), correspondiente a la energía total, entalpía de Gibbs (ΔG), correspondiente a la energía eléctrica, ($T\Delta S$), correspondiente al calor [7].

La reacción global (58) corresponde a dos semirreacciones (60 y 61):



Se puede ver en estas reacciones (60 y 61) que el portador de carga es el ion O^{2-} ; es decir, el electrolito es un conductor aniónico.

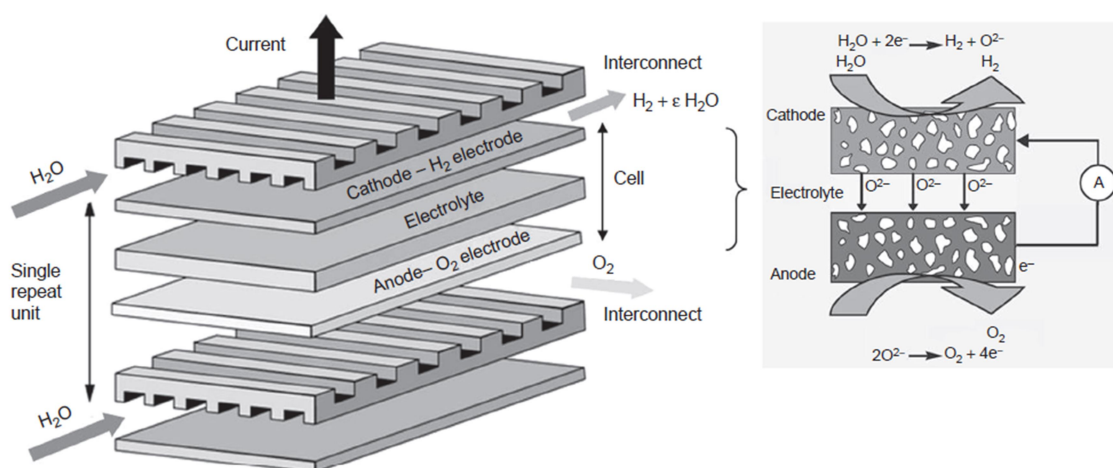


Figura 61 - Representación esquemática de la celda SOEC de tres capas (cátodo/electrolito/ánodo) y dos semi-interconexiones; y lo más destacado de la semirreacciones anódicas y catódicas que ocurren en la celda [7].

Un HTSE implica una pila de varias unidades de repetición única (figura 61). La celda electroquímica llamada celda de electrólisis de óxido sólido (SOEC), que es el componente principal del electrolizador en el que tiene lugar la reacción electroquímica, se compone de tres capas cerámicas: un electrolito denso y dos electrodos porosos (cátodo y ánodo, donde se producen respectivamente hidrógeno y oxígeno) colocados en

ambos lados del electrolito. Teniendo en cuenta el rango de temperatura de funcionamiento, la celda electroquímica está hecha de cerámica. La unidad también está compuesta por interconexiones con el propósito de transportar la electricidad, asegurando la distribución del fluido para cada celda y actuando como separadores entre el ánodo de una celda y el cátodo de la adyacente. Además, la celda se compone de sellos para asegurar la estanqueidad hacia el exterior y también los compartimentos anódico y catódico de cada celda. Las atmósferas gaseosas consisten en una mezcla de vapor de agua e hidrógeno en el lado del cátodo y oxígeno en el lado del ánodo. En consecuencia, las tensiones que actúan en los materiales constituyentes de dicho electrolizador no son tan diferentes de los involucrados en las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), que corresponden al modo inverso de funcionamiento, produciendo electricidad a partir de H_2 y O_2 . Por estas razones, y también porque las SOFC se han desarrollado durante algunas décadas y actualmente están alcanzando una madurez compatible para la comercialización en el mercado, los componentes y materiales de la HTSE están actualmente considerados de forma similar para las SOFC [7].

Al operar a alta temperatura, los componentes de la SOEC deben cumplir ciertos requisitos para una producción de hidrógeno eficiente y rentable, como se resume a continuación:

- El electrolito denso debe tener buena conductividad iónica y mala conductividad electrónica para una disociación eficaz del agua en hidrógeno y oxígeno. El electrolito también debe ser químicamente estable a alta temperatura.
- El electrolito denso debe ser hermético a los gases para evitar la recombinación de hidrógeno y oxígeno, pero debe ser lo más delgado posible para minimizar el sobrepotencial óhmico.
- Ambos electrodos deben ser químicamente estables en entornos altamente reductores/oxidantes y tener buena conductividad electrónica.
- Ambos electrodos deben tener una porosidad y un tamaño de poro adecuados: (1) para soportar el transporte de gas entre la superficie del electrodo y la interfaz electrodo-electrolito y (2) para proporcionar suficiente contorno de triple fase (TPB) electrolito-electrodo-gas (sitios de reacción).
- Los coeficientes de expansión térmica de ambos electrodos deben ser cercanos a los del electrolito para evitar la falla del material debido a una tensión mecánica excesivamente alta inducida por un desajuste de expansión térmica.
- Los materiales de interconexión son necesarios en plantas de producción de hidrógeno a gran escala. Los materiales de interconexión deben ser químicamente estables en los entornos reductores/oxidantes, ya que están expuestos al vapor, hidrógeno y oxígeno simultáneamente.
- Los costos de las materias primas y la fabricación de células deberían ser bajos.

El electrolito es el componente clave de una celda SOEC. El material electrolítico más común utilizado en la SOEC es la zirconia estabilizada con itria (YSZ), que exhibe alta conductividad de iones de oxígeno y buena resistencia mecánica. El dióxido de circonia tiene un alto punto de fusión de alrededor de 2973 K, pero sufre una transformación de fase de la forma monoclinica a tetragonal alrededor de 1373 K y a la forma cúbica de fluorita alrededor de 2643 K, lo que puede conducir a grandes y disruptivos cambios de volumen. La transformación de fase adversa se puede prevenir mediante la adición de óxidos de tierras raras o alcalinotérreas. El dopante se agrega en el sitio de la malla de la zirconia para estabilizar las estructuras cúbicas y tetragonales y para aumentar la concentración de las vacantes de oxígeno a fin de aumentar la conductividad del ión de oxígeno. La conductividad iónica del electrolito está influenciada por la concentración de los dopantes. A pesar de la alta velocidad de reacción y la conducción de los iones, la alta temperatura limita la selección de materiales de interconexión y plantea problemas

para la estabilidad a largo plazo de los componentes de la SOEC. Por lo tanto, se exige operar la SOEC a una temperatura intermedia, entre 673 y 1073 K. Se encontró que el material $LaGaO_3$ dopado tiene buena conductividad iónica. De forma similar a la YSZ, la conductividad del LSGM depende de la concentración de dopantes. Como el LSGM, la ceria dopada se considera un electrolito prometedor de temperatura intermedia debido a su alta conductividad iónica a una temperatura entre 773 y 1073 K. La conductividad de la ceria puede mejorarse mediante el dopado adecuado de cationes divalentes o trivalentes. En comparación con YSZ, la conductividad de los electrolitos a base de ceria depende de la concentración de dopante. Generalmente, su conductividad aumenta al aumentar la concentración de dopante y, después de alcanzar el máximo, la conductividad disminuye con un aumento adicional de la concentración de dopante. La conductividad de iones de oxígeno del bismuto a una temperatura intermedia es aproximadamente de 1-2 órdenes de magnitud mayor que la de la YSZ convencional. Por tanto, se ha investigado el bismuto como posible material electrolítico. La selección de materiales electrolíticos adecuados depende de la temperatura de trabajo, el coste y la compatibilidad con otros componentes, es decir, de los materiales de los electrodos.

Los materiales de los electrodos deben ser química y físicamente estables en entornos altamente oxidantes/reductores y compatibles con otros componentes de la celda. También deben ser favorables al transporte de gas y electroquímicamente activos. El cátodo de una SOEC apoya la difusión de vapor y gas hidrógeno y proporciona sitios activos para la reducción del vapor. Los metales nobles, como el *Pt*, y los metales no preciosos, como el *Ni* y el *Co*, pueden usarse como cátodo en una SOEC. Sin embargo, no se prefiere el uso de un electrodo de metal noble debido a su alto coste. Además, un electrodo de metal noble tiene otras desventajas, como la formación de óxidos volátiles y el envejecimiento de estructuras porosas a alta temperatura. Como el *Ni* exhibe una alta reactividad electroquímica, se usa ampliamente en SOEC y SOFC, que procede en la reacción inversa de la SOEC. Aunque el *Ni* puede inducir la reducción del hidrógeno, solo conduce electrones. Como resultado, las reacciones electroquímicas solo tienen lugar en el TPB de la interfaz cátodo-electrolito. Para ampliar la zona de reacción electroquímica, las partículas de *Ni* se pueden mezclar con partículas conductoras iónicas, normalmente del mismo material que el electrolito, como la YSZ. Este tipo de electrodo se llama electrodo de cermet y actualmente se usa ampliamente. Conviene decir que los mecanismos de trabajo aún no se han entendido completamente dentro de los cátodos de la SOEC. La relación entre la microestructura y el rendimiento electroquímico, así como su estabilidad a largo plazo, aún no se ha establecido. Se necesitan más trabajos de investigación para reproducir la reacción electroquímica a nivel de microescala y para comprender el efecto importante de las impurezas en el rendimiento de la celda.

Solo dos clases de materiales son factibles como materiales del ánodo de una SOEC en entornos altamente oxidantes: (1) metales nobles como *Pt* y *Au* y (2) conductores electrónicos de óxidos mixtos. Al igual que en el cátodo, se excluye el uso de metales nobles debido a la consideración de costes. Por tanto, sólo algunos óxidos conductores electrónicos son materiales adecuados para su uso como ánodos de la SOEC. Hasta ahora, los materiales para ánodos más utilizados son los óxidos mixtos con estructura de perovskita, como el manganato de estroncio de lantano (LSM).

Las celdas individuales son las unidades más pequeñas y pueden tener una configuración tubular o plana, como se muestra en la figura 62a y 62b, respectivamente. Las celdas convencionales se fabrican en forma cilíndrica. En la celda tubular, el vapor se alimenta a través del interior del tubo y se reduce a gas hidrógeno e iones de oxígeno. El oxígeno gaseoso se extrae de la capa exterior de la celda tubular. En comparación con las celdas planas, las celdas tubulares exhiben una mayor resistencia mecánica y facilitan el sellado. A pesar de una mayor longitud de sellado entre los compartimentos de ánodo

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

y cátodo, las celdas planas han recibido cada vez más atención en los últimos años debido a su mejor capacidad de fabricación.

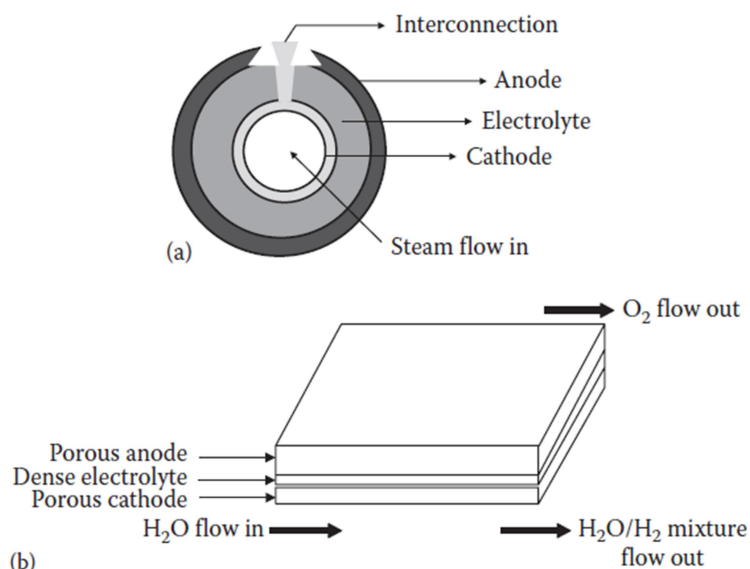


Figura 62 – Configuraciones de celdas SOEC: a) tubular; b) plana [4].

Para aumentar la producción de hidrógeno, debe aumentarse el área activa del electrolizador. Como es difícil lograr esta tarea simplemente aumentando la dimensión de una sola celda SOEC, es importante conectar una gran cantidad de celdas individuales para construir el electrolizador deseado. Se ha probado un electrolizador de electrólisis grande con celdas tubulares SOEC en una conexión en serie y se ha demostrado que es factible. También son posibles las configuraciones con celdas SOEC planas y otras celdas SOEC novedosas, pero se necesitan más desarrollos para optimizar el rendimiento del electrolizador.

Dado que una gran fracción del calor añadido a la corriente de alimentación se retiene en la corriente de gas del producto, es deseable recuperar el calor residual de los gases del producto. Un ejemplo es la planta SOEC para la producción de hidrógeno, como se muestra en la figura 63. En esta planta, se puede recuperar un considerable calor residual de los gases del producto precalentando el agua de alimentación a través de un intercambiador de calor. Posteriormente, el agua/vapor de alimentación se sobrecalienta para alcanzar la temperatura de la celda SOEC. Un análisis de energía/exergía muestra que más de la mitad del calor residual de los gases del producto podría recuperarse precalentando el agua de alimentación, siempre que se utilice un intercambiador de calor a contracorriente eficiente. Sin embargo, debe mencionarse que dado que el calor residual no es suficiente para calentar el agua de alimentación a la temperatura de funcionamiento de la SOEC, se requiere el sobrecalentamiento del agua de alimentación/vapor, y el proceso consume una gran cantidad de energía térmica. La eficiencia energética/exergética general depende de cómo se generen la electricidad y el calor, así como del tipo de intercambiadores de calor utilizados. También cabe mencionar que el sistema práctico puede ser más complejo que el que se muestra. La integración de la celda SOEC y la unidad de recuperación de calor debe diseñarse cuidadosamente. El sellado de la SOEC para uso práctico también debe manipularse con cuidado. El sellado

de la SOEC debe hacerse con cuidado. Tanto la eficiencia como el coste de la planta en general deben considerarse para la optimización del diseño.

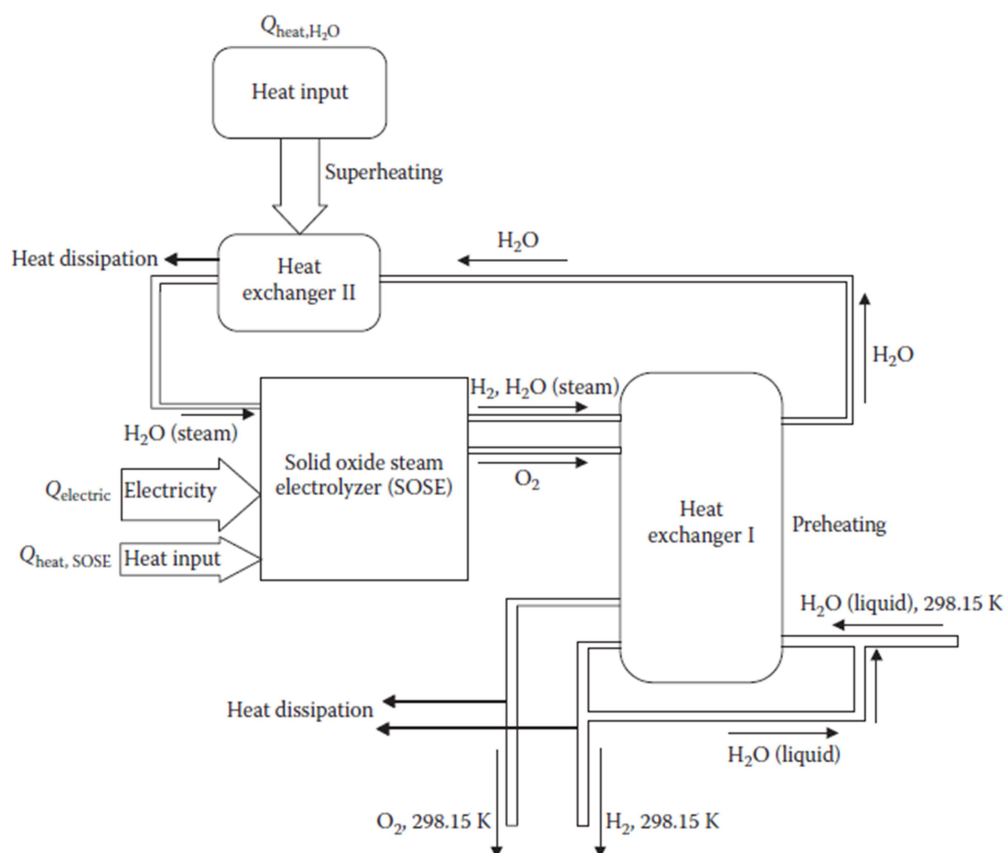


Figura 63 – Planta SOEC con recuperación del calor residual [4].

La producción de hidrógeno mediante SOSE generalmente requiere un voltaje eléctrico de alrededor de 1.0–1.5 V para una operación práctica. Dado que la generación de electricidad a partir de fuentes renovables sigue siendo cara, es necesario reducir aún más la demanda de energía eléctrica. Para lograr esto, se puede aplicar el proceso de despolarización anódica. En principio, el carbono y los hidrocarburos, que pueden reaccionar con el oxígeno en el lado del ánodo, se pueden utilizar para reducir el potencial químico entre los dos electrodos de la SOSE. Se ha propuesto una SOSE asistido por gas natural para la producción de hidrógeno con un consumo de energía eléctrica reducido. En la SOSE asistido por gas natural, el gas natural reacciona con el oxígeno producido en la electrólisis, reduciendo el potencial eléctrico del ánodo de la SOSE. El oxígeno producido en el ánodo de la SOSE puede ser consumido por oxidación total u oxidación parcial del gas natural, como se muestra en la figura 64. Recientemente, se propuso el concepto de una SOSE reversible a base de carbón. De forma similar a la SOSE asistida por gas natural, la idea es despolarizar el ánodo consumiendo oxígeno a través de la reacción con carbón, de modo que el hidrógeno se pueda producir con una menor demanda de energía eléctrica. Esta SOSE a base de carbón es capaz de funcionar en dos modos: (1) como un electrolizador para producir hidrógeno a partir de vapor y carbón y (2) como una celda de combustible para generar energía a partir de hidrógeno y aire. El análisis teórico ha demostrado que la eficiencia de producción de hidrógeno depende en gran medida de la resistencia específica del área total de la celda,

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

pero es independiente de la relación vapor-carbono, mientras que la eficiencia general depende tanto de la resistencia de la celda como de la relación vapor-carbono. El aumento de la relación vapor-carbono disminuye la eficiencia energética general del proceso. De este modo una SOSE podría producir hidrógeno con una demanda de energía eléctrica considerablemente menor. El calor producido por oxidación parcial u oxidación total en el ánodo se puede utilizar para la producción de hidrógeno mediante una SOSE, ya que la electrólisis es un proceso endotérmico. Además, como se mencionó en la sección anterior, el calor residual se puede recuperar para mejorar aún más la eficiencia del sistema. Por tanto, la despolarización del electrodo debería ser un método factible para la producción de hidrógeno electrolítico. Sin embargo, dado que los combustibles fósiles (carbón u otros hidrocarburos) se utilizan para la despolarización del ánodo, no es una forma limpia para la producción de hidrógeno. Teniendo en cuenta el alto costo actual para la producción de hidrógeno a partir de fuentes renovables, la SOSE con despolarización del ánodo podría ser una buena tecnología de transición para producir hidrógeno de manera eficiente y económica. Dado que las reacciones del ánodo se vuelven más complejas que la electrólisis de vapor convencional, es necesario investigar la cinética de la reacción anódica y la estabilidad a largo plazo [4].

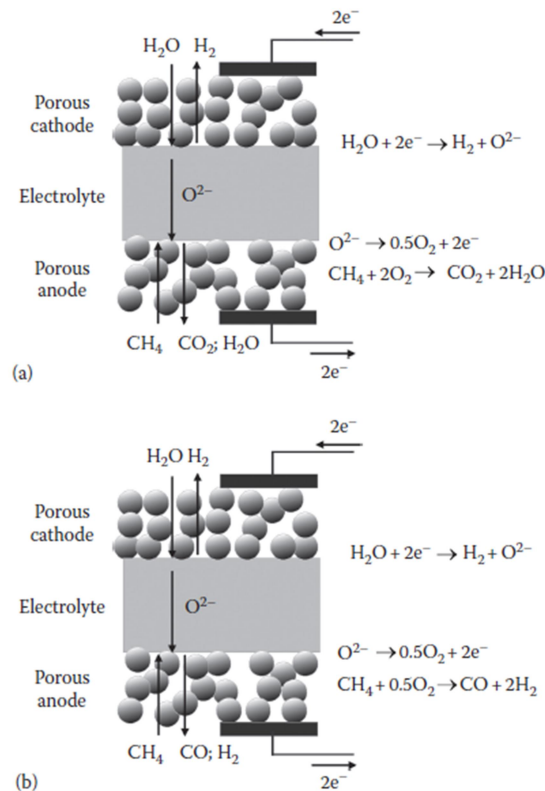


Figura 64 - Esquemas de una SOSE asistida por gas natural para la producción de hidrógeno: (a) oxidación total del gas natural y (b) oxidación parcial del gas natural [4].

Como se mencionó anteriormente y como es claramente visible en la figura 60, las necesidades de energía para una HTSE son menores en comparación con la electrólisis del agua a baja temperatura. Por lo tanto, las curvas $i - V$ en modo HTSE están en un rango de corriente y voltaje más favorable, como se muestra en la figura 65, que presenta el rango típico de curvas $i - V$ logradas con la tecnología HTSE en comparación con

otras tecnologías de electrólisis de agua (alcalina y de membrana de intercambio de protones (PEM)). La figura 65 demuestra que en una HTSE típica los voltajes son más bajos que para otras tecnologías, lo que está directamente relacionado con el hecho que la energía requerida para dividir la molécula de vapor es menor que la energía requerida para dividir una molécula de agua, con sobrepotenciales más bajos. Por lo tanto, el consumo de potencia, que es el producto del voltaje V por la corriente I , es menor para la HTSE, lo que conduce a una mejor eficiencia.

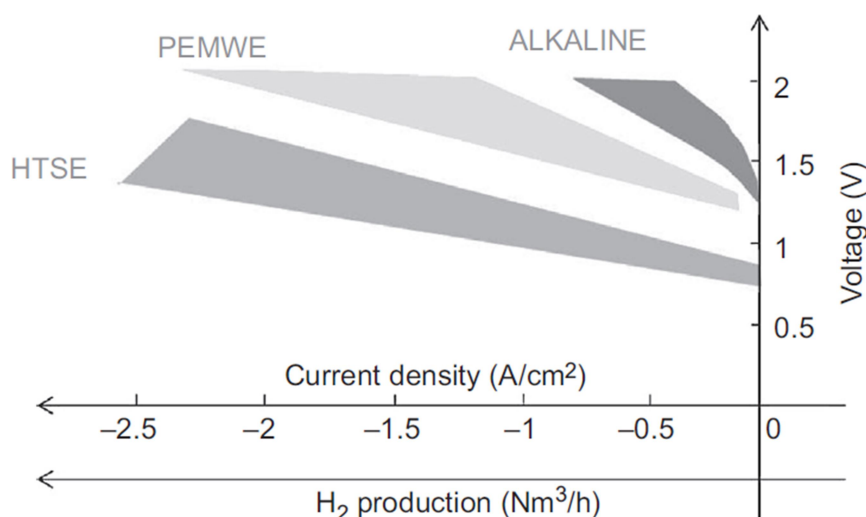


Figura 65 - Rango típico de rendimiento representado por curvas $i - V$ logrados con tecnología HTSE en comparación con otras tecnologías de electrólisis de agua (agua alcalina y electrólisis PEM) [7].

Además, la corriente, representada en la figura 65 en términos de densidad de corriente (corriente dividida por el área activa), está directamente relacionada con la producción de hidrógeno a través de la ley de Faraday. Por lo tanto, cuanto mayor sea la corriente (o densidad de corriente), mayor será la producción de hidrógeno. La figura 65 muestra que una HTSE es un proceso eficiente con el que aumentar la capacidad de producción de hidrógeno. Por ambas razones, alta capacidad de producción de hidrógeno y menor voltaje, tanto el gasto de capital y los gastos operativos son prometedores. De esta forma, y de acuerdo con los resultados experimentales de HTSE a nivel de unidad de producción, con una densidad de corriente alrededor de 1.5 A/cm^2 a 1.3 V , se puede calcular una eficiencia del 96% (valor calorífico inferior) (considerando una fuente de calor residual). A modo de comparación, las eficiencias para la electrólisis de agua alcalina y PEM son 62% y 68%, respectivamente. A nivel de sistema, se esperan algunas pérdidas en convertidores eléctricos y sistemas térmicos auxiliares. Teniendo en cuenta una pérdida del 8% en todos los casos, las eficiencias son iguales al 89% para el sistema HTSE, 58% para electrólisis alcalina y 63% para el PEMWE. Estos valores son consistentes con los aportados por los fabricantes de electrolizadores alcalinos y PEM. Para la HTSE se han realizado pocos desarrollos de sistemas hasta ahora. Las consideraciones económicas también son un punto clave. De hecho, la tecnología HTSE debe competir con la electrólisis alcalina o PEM de baja temperatura en términos del coste del hidrógeno producido. No hay sistemas comerciales disponibles y el coste de las unidades de laboratorio de demostración no representa el costo potencial de esta tecnología cuando se produzca masivamente [7].

Por tanto la tecnología HTSE ha mejorado el rendimiento y la eficiencia comparado con la electrólisis de baja temperatura. Sin embargo, parece claro que la degradación de los componentes sigue siendo un problema para llegar a alcanzar operaciones de larga duración por encima de las 25000 h. Los problemas de degradación encontrados durante el funcionamiento de los sistemas HTSE se pueden dividir en dos categorías: fenómenos que ocurren durante el funcionamiento en estado estable y los que ocurren durante los ciclos de arranque-parada. Ambos se describirán brevemente en esta sección. La mayoría de los problemas de degradación están relacionados con fenómenos químicos, físico-químicos o electroquímicos que son activados térmicamente. Otros están relacionados con fenómenos mecánicos, potencialmente vinculados en parte a los anteriores fenómenos químico/físico-químicos. En cuanto al electrodo de hidrógeno (cermet Ni-YSZ), cambios en su microestructura, como el engrosamiento de Ni. En comparación con una operación SOFC, el alto contenido de vapor en una operación SOEC se considera un factor de aceleración, que podría explicar, al menos en parte, la mayor degradación en el modo SOEC. La inestabilidad de los electrolitos también es un problema clave. En cuanto a las interconexiones, debido a la formación de oxígeno, la atmósfera más oxidante en el modo SOEC en comparación con el modo SOFC hace que la oxidación sea más severa y la solicitud de protección eficiente más crucial. Finalmente, los fenómenos de degradación que ocurren en un componente pueden afectar a otros, como la evaporación del cromo de las interconexiones que provocan el envenenamiento del electrodo de oxígeno, o de los componentes del sellado que pueden mejorar la corrosión de la interconexión, o el envenenamiento de la celda, o un cambio en la microestructura del Ni-YSZ e incluso su fluencia que puede conducir al agrietamiento del electrolito. Algunos mecanismos de degradación también tienen origen en causas extrínsecas como la contaminación del gas de entrada o la contaminación del equilibrio de los componentes de la planta. Por lo tanto, los problemas de degradación deben considerarse globalmente en la celda e incluso a nivel del sistema, para tener en cuenta las interacciones entre varios componentes. La operación cíclica también es una causa potencial de degradación. El ciclo térmico de las SOEC es un punto débil. En el modo de funcionamiento previsto se deben considerar el encendido y apagado frecuentes, se necesitarán algunos ciclos térmicos durante la vida útil del sistema, algunos de los cuales están programados para mantenimiento periódico, o paros inesperados, por ejemplo, debido al cierre del edificio o de la red. Por lo tanto, se pueden esperar problemas termomecánicos a nivel del sistema, así como dentro de la celda, porque el cátodo/electrolito/ánodo también tienen diferentes valores de coeficiente de expansión térmica. Los ciclos térmicos pueden afectar la microestructura de la celda y en particular, las microestructuras del electrodo, así como el coeficiente de expansión térmica, que puede evolucionar cíclicamente. Los fenómenos de degradación mencionados ocurren a diferentes escalas, algunas de las cuales son locales y no fáciles de detectar. Así, en la mayoría de los casos, se requiere de una combinación de técnicas clásicas junto a técnicas de caracterización avanzada. Durante el funcionamiento, los diagnósticos in situ suelen ser útiles además de las mediciones de las curvas $i - V$, mediante el seguimiento de la evolución de la tensión o la corriente a lo largo del tiempo, especialmente para comprender los fenómenos de degradación lenta y gradual.

3.2.8. Producción de hidrógeno mediante energía nuclear.

Actualmente hay 438 reactores nucleares comerciales en funcionamiento en todo el mundo. Otras 54 unidades están en construcción y probablemente se construyan cientos más. La capacidad de los reactores nucleares podría duplicarse en 2030. Estos reactores nucleares construidos y en planificación, con algunas excepciones, son la tercera y las primeras generaciones de sistemas de reactores. Ellos invariablemente están conectados al proceso de conversión de energía mediante turbina para generar electricidad. Si se

desea, la electricidad producida puede llevarse a otro proceso adicional para producir hidrógeno. Ese proceso probablemente se desarrolle mediante la ruta convencional de la electrólisis de agua y, que por razones económicas, producirá hidrógeno mediante el uso de electricidad fuera de las horas punta. Unas pocas excepciones son la propuesta cuarta generación de reactores nucleares, más conocida como reactores de IV Generación, que se están desarrollando para mejorar la seguridad y la economía, minimizar los desechos nucleares y mejorar la no proliferación, para cumplir con la futura aceptación de los usuarios. Algunos de estos reactores se han construido y operado a menor escala. El despliegue comercial más próximo de estos reactores puede ocurrir en los próximos 10 años. Mientras se diseñan, las mejoras con respecto a generaciones anteriores son variadas, todas las propuestas de reactores de IV Generación especifican una temperatura de operación más alta, con 950 °C ya demostrados en operaciones, que el máximo de 325 °C alcanzable con las tres generaciones anteriores. Mientras que la temperatura más alta admite una mayor eficiencia térmica del proceso de conversión de energía, también crea la posibilidad de reactores nucleares para aplicaciones de calor directo, como la producción de hidrógeno a través de procesos termoquímicos y de vapor a alta temperatura. Las cuatro generaciones de reactores nucleares y las propuestas anteriores se basan en el principio de fisión nuclear, que divide átomos pesados para liberar energía atómica. En el futuro, durante los próximos 50 años se prevé que una nueva generación de reactores nucleares esté comercialmente lista, según los planes y esfuerzos de desarrollo actualmente en curso en el mundo. Se basan sobre la ciencia de la fusión nuclear que alimenta el Sol y las estrellas más lejanas. A partir de ahí, convertir la energía de fusión en electricidad e hidrógeno sigue procesos similares a la fisión nuclear. Los reactores nucleares son ahora las fuentes de energía a mayor escala que no emiten cantidades significativas de dióxido de carbono. La economía mundial demandará sustancialmente más hidrógeno en el futuro que los 70 millones de toneladas consumidas actualmente. Uno de los atributos clave del hidrógeno para usos potencialmente económicos es que pueda ser producido a partir de varias opciones de materias primas flexibles que van desde recursos fósiles como el gas natural y carbón a biomasa renovable y agua. Del mismo modo, las fuentes de energía primaria necesarias deberán ser flexibles, incluida la energía nuclear, renovable y fósil. Como resultado, la producción de hidrógeno sigue más procesos o vías de las que se enumeran a continuación:

- Reformado químico de combustibles fósiles y biomasa, utilizando calor nuclear.
- Electrólisis de agua, utilizando energía nuclear.
- Electrólisis de vapor, utilizando energía nuclear mayor y calor nuclear menor.
- Procesos termoquímicos, que utilizan calor nuclear y, a menudo, energía nuclear menor.

Las tres últimas vías necesitan esencialmente la cogeneración nuclear de electricidad e hidrógeno como se muestra en la figura 66. También se ve en la figura que los dos portadores de energía son convertibles, uno a otro a través de las vías de electrólisis del agua y pila de combustible. El reformado químico se basa en reacciones químicas endotérmicas netas de materias primas como el carbón o hidrocarburos con vapor, en la que la energía nuclear cumple con los requisitos de calor necesarios. La electrólisis convencional divide las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno al consumir la energía nuclear. La electrólisis avanzada eleva el agua a vapor de alta temperatura mediante el calor nuclear antes de la etapa de electrólisis, lo que resulta en una mejora de la eficiencia térmica para la producción de hidrógeno. El proceso termoquímico consta de una serie de reacciones utilizando agua como único reactivo y todos los demás productos químicos como portadores. La energía nuclear, en forma de calor y, a menudo, potencia nuclear adicional, impulsa un proceso termoquímico puro o híbrido. Las cuatro vías

Hidrógeno y Celdas de Combustible: tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

utilizan fuentes renovables de agua o biomasa como materia prima y son compatibles con el objetivo de sostenibilidad de la energía nuclear.

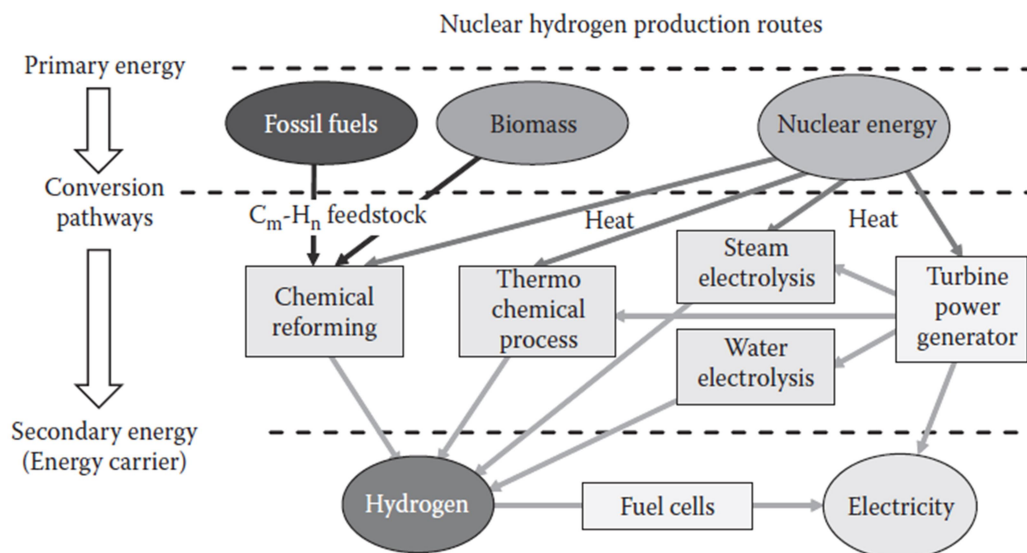


Figura 66 – Rutas potenciales para la producción de hidrógeno mediante energía nuclear [9].

La electrólisis divide las moléculas de agua a baja temperatura ($\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) y generalmente a la presión atmosférica en componentes de hidrógeno y oxígeno mediante el uso de energía eléctrica. El proceso basado en un electrolizador es muy valorado por la simplicidad del diseño y la flexibilidad de aceptar prácticamente cualquier reactor nuclear que genere electricidad. El reactor nuclear se acopla al proceso simplemente a través de transmisión eléctrica, lo que significa que no hay conexión fluido-termodinámica, de modo que la producción distribuida de hidrógeno cerca del usuario final es posible con las redes eléctricas. La eficiencia general del reactor nuclear a hidrógeno está en el rango del 20 al 40%. La combinación de uno de los reactores avanzados y un electrolizador eficiente produciría en el rango superior de esta eficiencia.

La electrólisis de alta temperatura (HTES), también conocida como electrólisis de vapor, realiza la electrólisis de vapor de agua sobrecalentado, en lugar de agua líquida. Este método promete mayores eficiencias que la electrólisis del agua mencionada anteriormente porque parte de la energía se suministra como calor sin conversión de energía previa y porque la reacción de electrólisis consume menos energía a temperaturas más altas. Además de la eficiencia, el suministro de calor aumenta directamente la economía del hidrógeno porque el calor generalmente se suministra más barato que la electricidad. Cuando se consideran las eficiencias de los componentes de electrólisis, el rendimiento de la generación de vapor y las condiciones de funcionamiento de forma realista, se prevén eficiencias generales de producción de hidrógeno superiores al 50%, en comparación al 40% con la electrólisis del agua, y con temperaturas de salida del reactor superiores a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, que se puede alcanzar en varios tipos de reactores nucleares. La HTES aún no es una tecnología comercial y se está realizando una gran investigación y el desarrollo sobre ella.

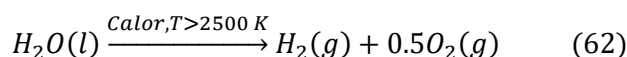
Los procesos termoquímicos son una serie de reacciones químicas que dividen el agua en hidrógeno y oxígeno. Muchas combinaciones de reacciones químicas y catalizadores de reacción son posibles. Cuanto mayor sea la temperatura, mejor será la

eficiencia térmica del proceso. En teoría, el proceso es puramente impulsado por calor. Pero los procesos prácticos a menudo incluyen procesos electrolíticos, para concentrar fluidos de proceso, por ejemplo, o son híbridos al incorporar etapas electroquímicas. Los ciclos termoquímicos representan procesos de ciclo cerrado diseñados para generar hidrógeno y oxígeno del agua en reactores separados. En este ciclo, un conjunto de reacciones químicas, principalmente termoquímicas como su nombre lo indica, se llevan a cabo en un circuito cerrado con el resultado neto de la división del agua y el resto de los productos químicos se reciclan. La fuente de energía térmica debe ser verde (limpia) de modo que podamos producir un hidrógeno verde con ciclos termoquímicos. Estas fuentes de calor se derivan principalmente de energías renovables, nucleares y de la recuperación de energía y residuos. Se pueden asociar emisiones mínimas de GEI con estas fuentes de energía térmica.

El reformado con vapor de fuentes de carbono e hidrocarburos, incluidos los combustibles fósiles y la biomasa generalmente requiere calor de altas temperaturas por encima de 800 °C para reformar la materia prima con vapor para producir hidrógeno y monóxido de carbono. Varios reactores de la Generación VI admiten el requisito de calor de alta temperatura. El monóxido de carbono luego se hace reaccionar con agua para producir más hidrógeno y dióxido de carbono como gas residual. Los procesos de reformado del carbón y el metano se practican comercialmente mediante el uso de una fuente de calor de combustión fósil. La ventaja más importante con el reformado químico nuclear es que elimina el uso de los combustibles fósiles del proceso convencional y reduce la emisión de dióxido de carbono, aproximadamente un 30% menos en el caso del reformado de metano. Recientemente, se ha diseñado un nuevo reformador de membranas de metano, lo que reduce la temperatura del reformado del metano al rango de 500–550 °C. En esta temperatura, un espectro más amplio de reactores nucleares puede considerarse como fuente de calor para este proceso de reformado con membranas [9].

3.2.9. Producción de hidrógeno vía separación del agua termoquímica.

La descomposición química de un compuesto causada por la adición de energía térmica se denota como termólisis (la electrólisis representa la descomposición de un compuesto causada por la energía eléctrica). La termólisis del agua es técnicamente posible a temperaturas superiores a 2500 K, aunque es un proceso bastante difícil de realizar. Uno de los principales problemas que implica es la separación del producto deseado, en nuestro caso, el hidrógeno, que puede reaccionar fácilmente con el oxígeno presente en la mezcla de la reacción y formar agua. Para evitar esta situación, deben incluirse en el proceso real unas condiciones especiales de proceso, catalizadores y la separación de los dispositivos. La termólisis del agua se produce de acuerdo con la siguiente reacción (62):



El propio reactor de termólisis generará una mezcla compuesta principalmente de hidrógeno, oxígeno y vapor a alta temperatura. Otras especies intermedias también están involucradas a esa temperatura muy alta, como iones OH, átomos de H y O. Los ciclos termoquímicos de división del agua representan procesos tecnológicos que descomponen la molécula de agua mientras los gases separados de hidrógeno y oxígeno se liberan a través de una secuencia cerrada de reacciones químicas. Además de los elementos químicos que constituyen la molécula de agua (H_2 y O_2), los compuestos químicos en la división del agua mediante varios ciclos termoquímicos de varias etapas comprenden otros elementos. Los ciclos termoquímicos puros son métodos prometedores de producción de hidrógeno impulsados por energía térmica. En los

llamados ciclos termoquímicos puros solo se suministran con calor y agua para funcionar. Su proceso general está dado por la ecuación (63):

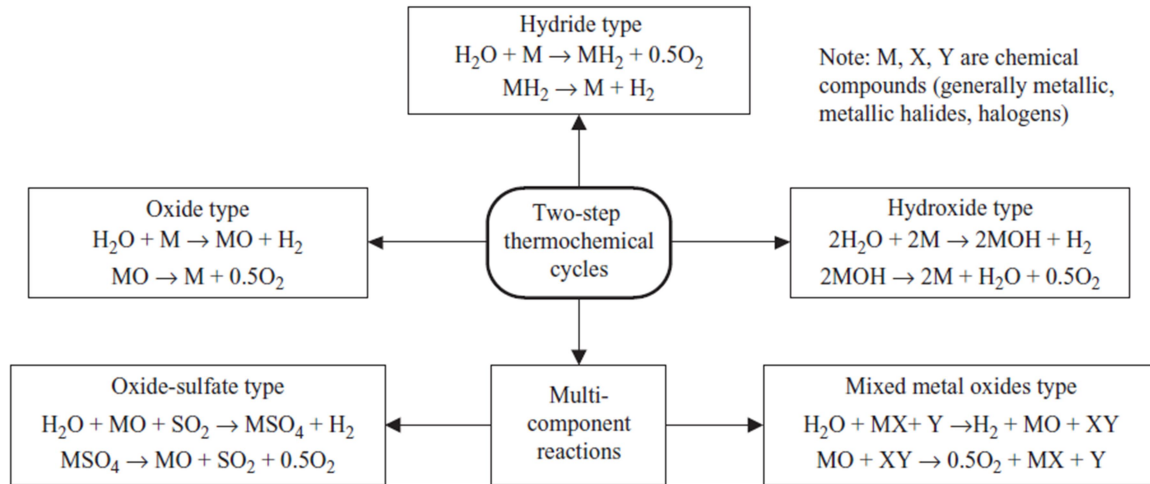
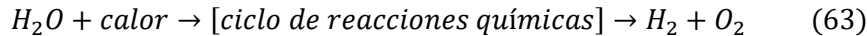


Figura 67 – Clasificación de los ciclos termoquímicos de dos etapas para la separación del agua [6].

El desarrollo de ciclos termoquímicos implica la identificación de ciertos compuestos químicos intermedios y de reacciones químicas o electroquímicas que facilitan los procesos generales de separación del agua y del producto. Esto implica una búsqueda de prueba y error del ciclo más factible que debe realizarse y buscarse de manera sistemática. Se desarrollaron muchos procesos de varias etapas que involucran productos químicos reciclados, como los de dos, tres, cuatro etapas, cinco etapas, seis etapas, etc., donde las etapas se refieren al número de reacciones químicas (o a veces a importantes procesos físicos como secado, extracción, cristalización, etc.). Tres tipos de fuentes de calor para la producción de hidrógeno con ciclos termoquímicos se prevén: calor por concentración solar, calor nuclear y calor geotérmico. En general, la radiación solar puede operar a escalas de producción más bajas y temperaturas más altas, mientras que los sistemas nucleares son más adecuados para temperaturas intermedias y escalas de producción más altas. Los ciclos termoquímicos del tipo de dos etapas comprenden al menos dos reactores químicos distintos. Los gases del producto (hidrógeno y oxígeno) se separan químicamente a medida que se producen en distintos reactores químicos; por tanto, el riesgo de la oxidación del hidrógeno se reduce considerablemente. Esta es una gran ventaja en comparación con el proceso de termólisis directa con agua. Otra ventaja se deriva del hecho de que el nivel de temperatura para las reacciones es significativamente menor que la de la termólisis del agua (por debajo de 2500 K); esto es mejor para la selección de materiales. Al mismo tiempo, una gama más amplia de fuentes de calor pueden identificarse a temperaturas más bajas. La figura 67 muestra una clasificación de ciclos termoquímicos de división del agua de dos etapas, con respecto a las categorías de las reacciones químicas. En el ciclo de tipo hidruro, el agua se hidroliza con un metal o compuesto metálico para formar un hidruro metálico y desprenden oxígeno. Posteriormente, el hidruro metálico se descompone térmicamente para regenerar el metal y producir gas hidrógeno. En un ciclo de tipo óxido, el agua se hidroliza de manera que libera hidrógeno y produce un óxido metálico. Luego una termólisis del óxido metálico generará oxígeno gaseoso y regenerará el metal. Como se muestra en la figura 67, en un tipo de ciclo de hidróxido, la reacción de hidrólisis conduce a la formación de un hidruro metálico y a la generación de hidrógeno como primera etapa. De nuevo, se requiere una reacción de termólisis para descomponer

el hidróxido metálico y generar oxígeno. También se describe un esquema ciclo termoquímico de óxido-sulfato para la separación de agua de dos etapas. En este caso, se requieren sulfato y un óxido metálico para generar un sulfato metálico y generar hidrógeno a partir del agua en una primera etapa. A continuación, se lleva a cabo una reacción de termólisis para generar oxígeno y regenerar el sulfato y el óxido metálico. El tipo de ciclo de óxido de metal mixto se introdujo involucra haluros metálicos y halógenos.

Existe una amplia variedad de ciclos termoquímicos aplicados a la producción de hidrógeno. Entre ellos podríamos citar el ciclo (*S – I*), el ciclo *Cu – Cl*, el ciclo *Cl – Va*, el ciclo *Zn/ZnO*, el ciclo de la ferrita, el ciclo de la ceria, el ciclo de la hercinita, el ciclo de la perovskita, y dentro de los híbridos el correspondiente al azufre [6].

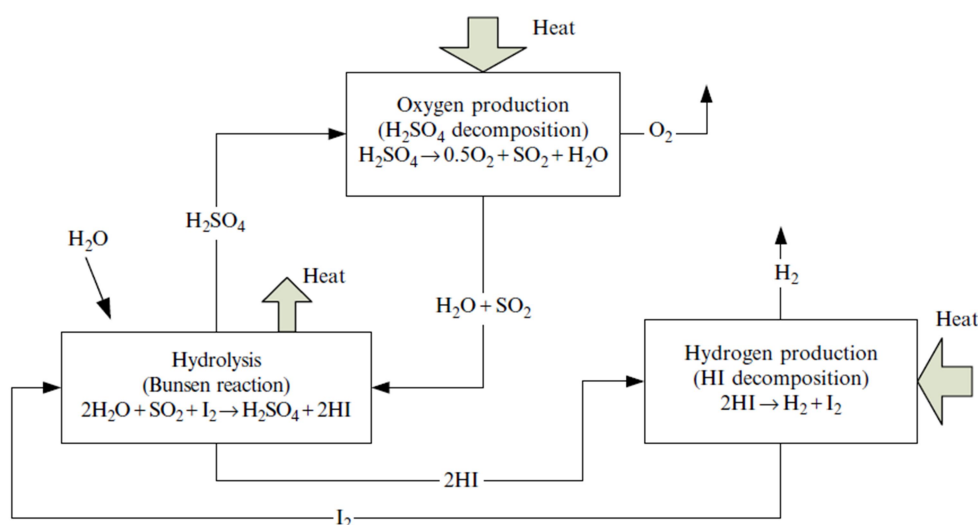


Figura 68 – Representación simplificada del ciclo termoquímico S-I [6].

El ciclo I-S se representa de forma simplificada, como se muestra en la figura 68. Cada uno de los tres pasos de reacción plantea problemas relacionados con la separación química, evitando productos secundarios, y además hay cuestiones importantes con respecto al reciclaje de calor dentro del ciclo. El sistema requiere algunos procesos de separación. El vapor y el SO_2 deben separarse lo mejor posible de la mezcla de reacción del proceso de termólisis del ácido sulfúrico. El ácido yodhídrico y el ácido sulfúrico deben separarse entre sí en el reactor del proceso Bunsen. El yodo debe separarse del reactor de desprendimiento de hidrógeno donde coexisten gas hidrógeno y ácido yodhídrico. La planta de yodo de azufre (S-I) debe tener al menos nueve unidades funcionales, como se muestra en la figura 69, donde se representa un diagrama de flujo simplificado sin enfatizar la regeneración de calor interno dentro de la planta. En esta planta, el agua se alimenta al reactor Bunsen donde reacciona espontáneamente con yodo y dióxido de azufre y se descompone para liberar oxígeno y generar los ácidos mixtos. Los ácidos, que están en fase líquida, se recogen en el fondo del reactor Bunsen y son activamente mezclados mecánicamente. En la columna de separación líquido-líquido, el ácido *HI* se acumula gravitacionalmente en la parte inferior. El ácido hidriodico en el agua existe en formas más ligeras y pesadas generalmente representadas por la fórmula HI_x . De hecho, solo se requiere *HI* para las reacciones posteriores en el descomponedor *HI*. El HI_x debe eliminarse. Se realiza un proceso de destilación fraccionada para extraer la fase *HI* más ligera de modo que se maximice la concentración de hidrógeno. El proceso de destilación requiere adición de calor, que se proporciona mediante transferencia de calor a la

columna de destilación. La fase más pesada del HI_x regresa al reactor Bunsen después de un proceso de enfriamiento al nivel de temperatura del reactor. El ácido sulfúrico extraído de la parte superior de la columna de separación líquido-líquido se concentra primero por retiro del agua que se devuelve al reactor Bunsen. Además, el ácido sulfúrico se vaporiza bajo la adición de calor de proceso durante el cual el ácido se descompone liberando agua térmicamente. Agregando más calor al SO_3 , se descompone y genera gas oxígeno. La separación del oxígeno del SO_2 y el vapor se obtiene fácilmente mediante una primera fase de enfriamiento, cuando la corriente del proceso alcanza la temperatura del reactor de Bunsen. El agua se condensa y absorbe SO_2 . La corriente de proceso se inyecta en el reactor Bunsen donde el gas oxígeno se separa y se recoge en la parte superior.

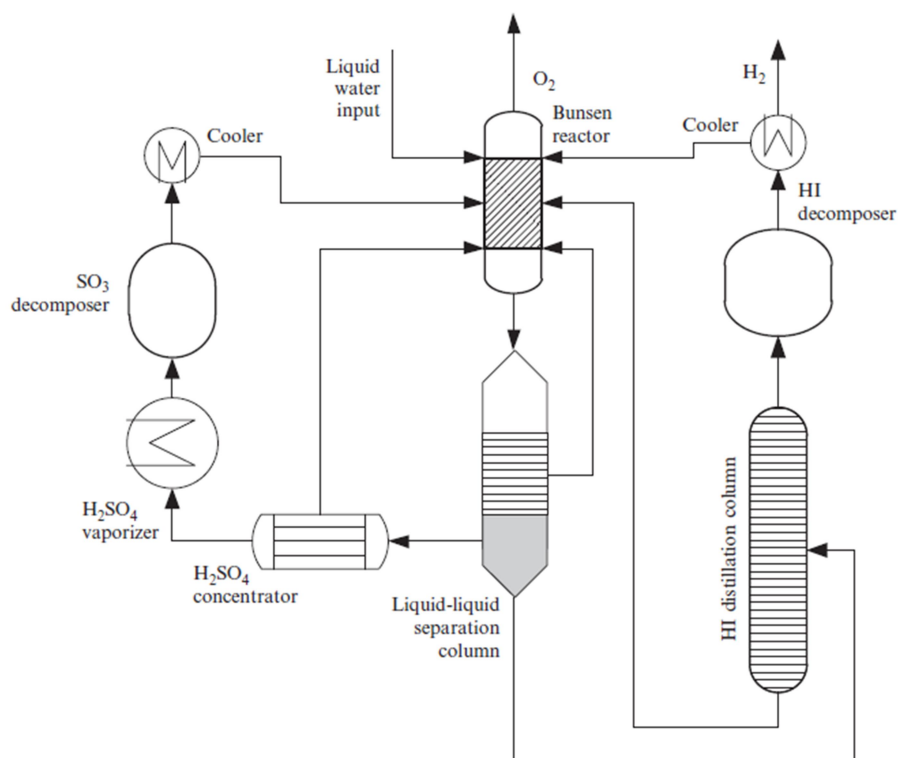


Figura 69 – Diagrama de flujo simplificado de una planta S-I [6].

El ciclo $Cu - Cl$ divide el agua en hidrógeno y oxígeno a través de compuestos intermedios de cobre y cloro. Estas reacciones químicas forman un circuito interno cerrado que recicla todos los productos químicos de forma continua, sin emitir gases de efecto invernadero. Una realización esquemática del ciclo se muestra en la figura 70. El ciclo $Cu - Cl$ tiene numerosas ventajas sobre los otros ciclos existentes de producción de hidrógeno. Tiene temperaturas de funcionamiento mucho más bajas que otros ciclos termoquímicos, lo que reduce potencialmente los costes de material y mantenimiento. Además, puede utilizar eficazmente el calor residual de bajo grado, mejorando así la eficiencia del ciclo y la planta de energía. Otras ventajas incluyen menores demandas de materiales de construcción, agentes químicos comunes y reacciones que se completan sin reacciones secundarias. Las desventajas incluyen el manejo de sólidos y una alta relación de vapor a cobre en la etapa de hidrólisis, aunque los avances en curso están disminuyendo constantemente este requisito de vapor.

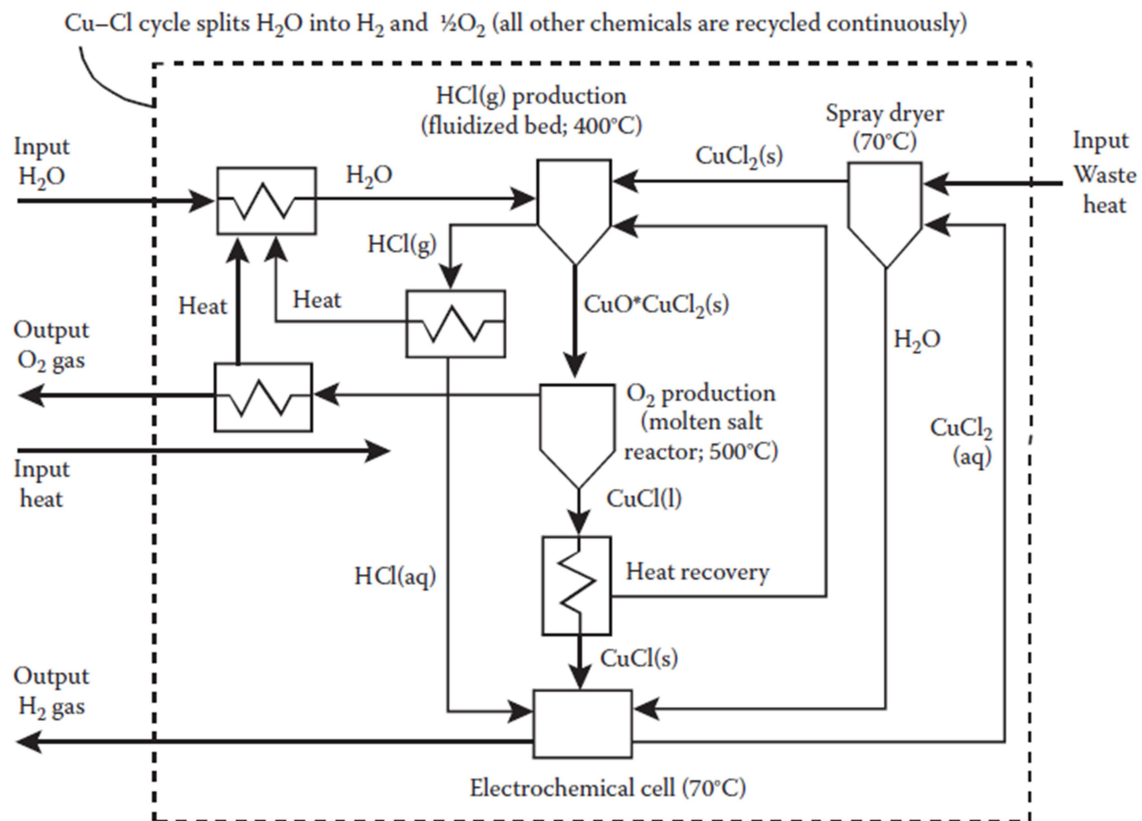


Figura 70 – Diagrama del ciclo $\text{Cu} - \text{Cl}$ de cuatro etapas [4].

El ciclo híbrido del azufre es uno de los principales ciclos de división del agua; fue desarrollado por Westinghouse para la producción de hidrógeno a gran escala. Los procesos en el ciclo híbrido del azufre (HyS) se describen como se muestra en el diagrama simplificado de la figura 71. En este ciclo, se aplica energía a una celda electroquímica que electroliza el agua en presencia de SO_2 disuelto. De esta forma se genera ácido sulfúrico acuoso. Luego, el ácido sulfúrico se calienta a alta temperatura y se suministra a un reactor de termólisis. El oxígeno se desprende de la reacción de termólisis que se lleva a cabo a 1073 K. El oxígeno se puede separar fácilmente del agua y del SO_2 . Por lo tanto, el agua reciclada y el SO_2 se devuelven a la celda electroquímica.

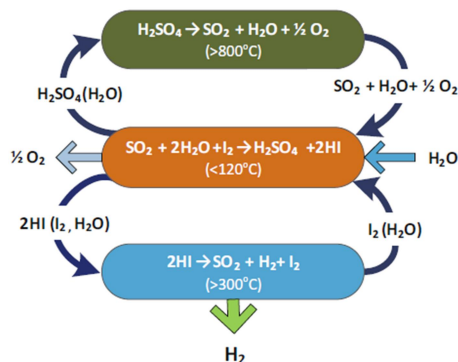


Figura 71 – Esquema del ciclo híbrido de azufre HyS [7].

3.2.10. *Métodos emergentes para la producción de hidrógeno.*

Existe una amplia gama de métodos de producción biológicos adicionales de hidrógeno, más allá de la gasificación o pirólisis y reformado de biomasa y reformado de biogases. Éstos incluyen:

- Producción de hidrógeno a partir de bacterias fotosintéticas incluyendo la fermentación oscura.
- Producción fotolítica de hidrógeno a partir del agua.
- Producción de hidrógeno a partir de algas.
- Celdas de electrólisis microbiana.
- Otros conceptos como sistemas biológicos combinados.

La producción de biohidrógeno también proporciona un medio viable para el suministro sostenible de H_2 con baja energía y alta eficiencia y, por lo tanto, se está considerando cada día más. Además, la producción de biohidrógeno es importante por razones de seguridad energética, preocupaciones ambientales, ahorro de divisas y problemas socioeconómicos relacionados con el sector rural de todos los países del mundo. En las últimas décadas, se han llevado a cabo investigaciones sobre la producción biológica de H_2 y se ha investigado un amplio espectro de procesos de producción biológica de H_2 . Los métodos adoptados para producir H_2 a partir de métodos biológicos se pueden clasificar en los siguientes grupos: (1) biofotólisis de agua usando algas/cianobacterias, (2) fotodescomposición (fotofermentación) de compuestos orgánicos usando bacterias fotosintéticas, (3) producción de H_2 por fermentación oscura usando bacterias anaeróbicas o bacterias anaerobias facultativas, (4) bioelectrohidrogenénesis o pila de combustible microbiana (MFC). Entre los procesos mencionados anteriormente, la producción de biohidrógeno por fermentación anaeróbica oscura tiene el mejor potencial para aplicaciones prácticas. En comparación con otros procesos biológicos, la fermentación oscura tiene algunas ventajas básicas como la simplicidad del proceso por motivos técnicos, los bajos requisitos de energía, las tasas más altas de producción estable de H_2 , proceso económicamente más factible o mejor y la producción de H_2 a partir de una gran cantidad de carbohidratos que se obtienen con frecuencia como desechos o productos de desecho. La fermentación oscura normalmente logra una tasa de producción de H_2 mucho más alta que la fotólisis y la fotofermentación, y esta tasa más alta depende de varios factores, como la vía metabólica de fermentación, la actividad de la hidrogenasa, los tipos de sustrato. Estudios recientes muestran que la producción de biohidrógeno usando corrientes de desechos orgánicos de poco valor bajo fermentación oscura es un enfoque más prometedor que el uso de bacterias fotosintéticas. Sin embargo, en la fermentación oscura de H_2 , el principal inconveniente es que estas bacterias no pueden superar la barrera de energía termodinámica inherente a la descomposición total del sustrato debido a que se observan bajos rendimientos de producción de H_2 . La conversión fermentativa de sustratos a H_2 es un proceso bioquímico complejo manifestado por diversos grupos de bacterias por una serie de reacciones bioquímicas en condiciones anóxicas (es decir, sin oxígeno presente como aceptor de electrones). En el caso de polímeros orgánicos complejos, las bacterias crecen sobre estos sustratos orgánicos (crecimiento heterotrófico), que se degradan por oxidación para producir unidades de monómero y energía metabólica para el crecimiento. También es digno de mención que cuando las bacterias degradan los sustratos orgánicos, se producen los electrones necesarios para mantener el equilibrio eléctrico. En ambientes aeróbicos, la reducción de oxígeno produce agua como producto, mientras que en ambientes anaeróbicos, los protones (H^+) derivados del agua se reducen a H_2 molecular. En general, las bacterias acidógenas productoras de hidrógeno oxidan los productos de fermentación a ácidos intermedios e H_2 (producción de H_2 y CO_2 por acetógenos y

homoacetógenos), y finalmente los metanógenos acetoclásticos convierten los ácidos intermedios en metano y CO_2 (figura 72). Además, cuando hay sulfatos o nitratos, las bacterias reductoras de sulfato (SRB) y las bacterias reductoras de nitrato (NRB) son capaces de utilizar H_2 como donador de electrones y generar sulfuros y amoníaco, respectivamente. Cuando la glucosa se utiliza como sustrato modelo para la producción de H_2 fermentativo, primero las bacterias productoras de hidrógeno la convierten en piruvato, a través de la vía Embden-Meyerhof-Parnas o glucolítica, produciendo la forma reducida de dinucleótido de nicotinamida y adenina (NADH). En la mayoría de las fermentaciones clostridiales, el piruvato se convierte en acetil-CoA y CO_2 mediante piruvato: ferredoxina oxidorreductasa. Además de la formación de acetil-CoA y CO_2 , en esta reacción también se reduce una proteína de hierro-azufre llamada ferredoxina, que actúa como portador de electrones de bajo potencial redox. Como se describió anteriormente, los electrones de la ferredoxina reducida se transfieren a través de la hidrogenasa a H^+ , de modo que se forma H_2 molecular.

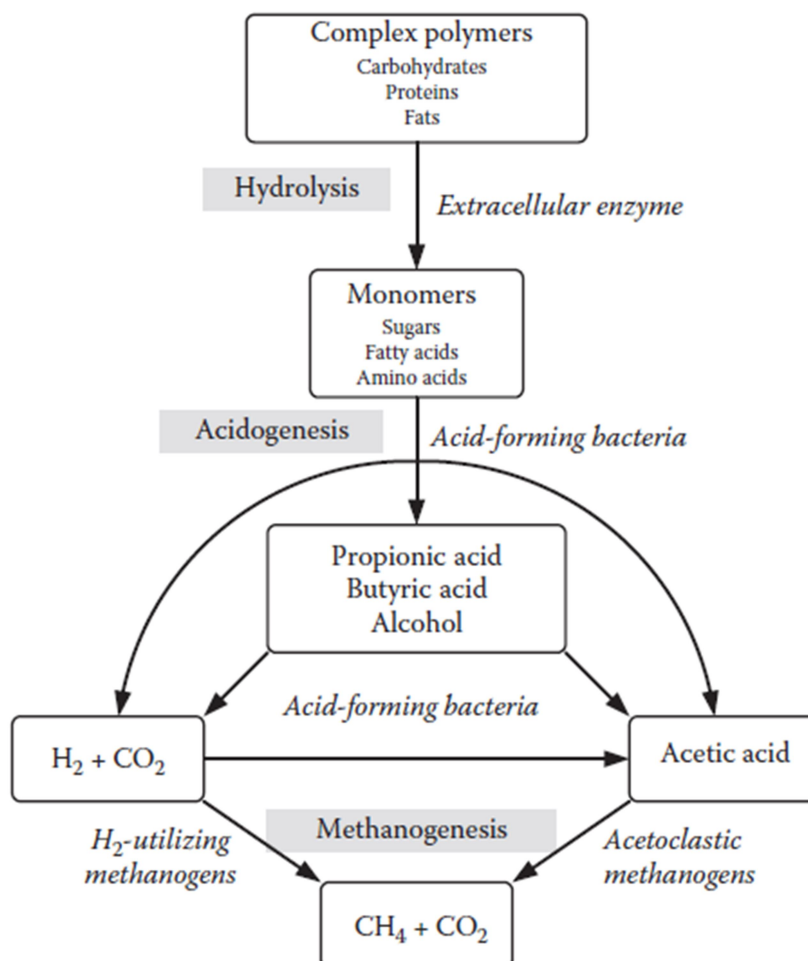


Figura 72 – Descripción del proceso de digestión anaerobia [4].

El piruvato también puede convertirse en acetil-CoA y formiato, que se pueden convertir fácilmente en H_2 y dióxido de carbono. La transferencia de electrones de la

ferredoxina a H^+ es catalizada por la enzima llamada hidrogenasa, como se ilustra en la figura 73.

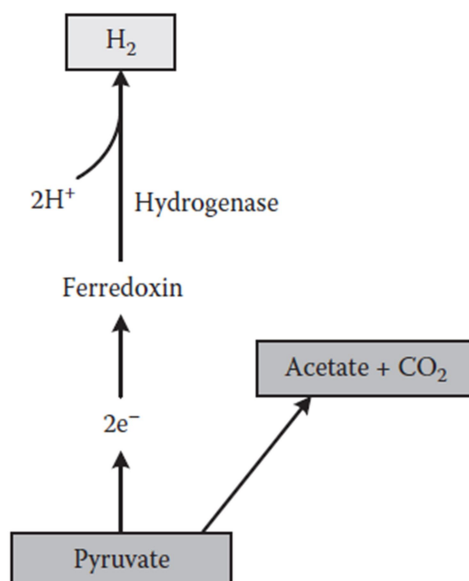


Figura 73 – Producción de hidrógeno molecular del piruvato [4].

El destino de la acetil-CoA varía entre las diferentes especies de clostridios. Se puede convertir en algunos metabolitos solubles como el etanol, acetato, butirato y lactato. La cantidad de H_2 desprendido depende de la proporción de los productos finales formados. Teóricamente, el rendimiento máximo de H_2 es de 4 mol H_2/mol de glucosa cuando la glucosa se metaboliza completamente a acetato. Las reacciones involucradas en la producción del H_2 por fermentación oscura son más rápidas y no dependen de la disponibilidad de fuentes de luz, lo que las hace útiles para tratar un amplio espectro de sustratos potencialmente utilizables, incluidos desechos y productos de desecho, mediante el uso de fermentadores apropiados. Las bacterias estrictamente anaeróbicas dan 4 mol de H_2/mol de glucosa, mientras que las bacterias anaerobias facultativas dan 2 mol de H_2/mol de glucosa. Se descubrió que los anaerobios facultativos eran menos sensibles al oxígeno y podían recuperar la actividad de producción de H_2 después de un daño accidental por oxígeno al consumir rápidamente el oxígeno presente en el caldo. Por lo tanto, los anaerobios facultativos se consideran mejores que los anaerobios estrictos para el proceso de producción de H_2 fermentativo. Sin embargo, una de las principales limitaciones en la aplicación práctica de la fermentación anaeróbica es un rendimiento de H_2 inferior a 4 mol de H_2/mol de glucosa (generalmente en el rango de 0-2 mol de H_2/mol de glucosa). Esto puede deberse a la formación de productos finales de fermentación alcohólica y acidogénica mixta. Los productos finales de fermentación reducida, como el etanol, el butanol y el lactato, contienen H_2 que no se ha liberado como gas. Se asume que al modificar las vías de fermentación, se puede esperar un máximo de 4 mol de H_2/mol de glucosa a partir de la fermentación ideal de acetato. Sin embargo, este rendimiento sigue siendo bajo en comparación con los procesos químicos o electroquímicos existentes de generación de H_2 y hace que la producción biológica de H_2 sea económicamente inviable. La producción de biohidrógeno es un proceso complejo y está muy influenciado por muchos factores. Estos incluyen la clase de microorganismos, especificidad del sustrato, cantidad de carga orgánica, tiempo de retención hidráulica, pH , temperatura, iones metálicos, potencial de oxidación-

reducción, requisitos nutricionales, presión parcial de H_2 en el reactor y configuración del reactor [4].

La producción de hidrógeno biológico se puede lograr mediante microorganismos anaeróbicos y fotosintéticos utilizando materias primas ricas en carbohidratos y no tóxicas. En condiciones anaeróbicas, el hidrógeno se produce como subproducto durante la conversión de desechos orgánicos en ácidos orgánicos, que posteriormente se pueden utilizar para la generación de metano. La fase acidógena de la digestión anaeróbica de desechos puede manipularse para mejorar la producción de hidrógeno. Los principales procesos para la producción de biohidrógeno incluyen los siguientes:

1. Procesos impulsados por la luz.
2. Fermentación oscura.
3. Sistemas híbridos (integrados en dos etapas)

La fermentación anaeróbica (u oscura) y la degradación fotosintética son las dos técnicas de producción de biohidrógeno más estudiadas. La fermentación anaeróbica es ventajosa debido a su rápida tasa de desprendimiento de hidrógeno, mientras que en el proceso fotosintético, la conversión completa de materia orgánica es teóricamente posible. Sin embargo, cualquier proceso adolece de rendimientos relativamente bajos cuando se usa de forma independiente. Para que la producción de biohidrógeno sea económicamente viable, los rendimientos de hidrógeno en materia orgánica disuelta deben ser aproximadamente del 60% al 80%. La combinación de los dos métodos, ya sea directamente o en una configuración tipo serie de dos etapas, tiene el potencial de aumentar el rendimiento de hidrógeno para lograr este objetivo de conversión.

La producción de hidrógeno biológico mediante procesos impulsados por luz se puede clasificar en cuatro grupos diferentes:

1. Biofotólisis directa.
2. Biofotólisis indirecta.
3. Fotofermentación.

Está claro que los dos primeros bioprocesos son procesos no basados en residuos biológicos, donde la fotólisis directa depende de la división de las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno y la fotólisis indirecta incluye dos etapas principales: el primer paso es utilizar CO_2 para construir biomoléculas como la glucosa y el segundo paso es la descomposición de estas moléculas en hidrógeno. El tercer bioproceso es un proceso basado en residuos biológicos. En la producción biológica de hidrógeno impulsada por la luz, los microorganismos se utilizan para convertir la energía solar en hidrógeno. La naturaleza difusa de la energía solar y la consiguiente baja densidad energética imponen severas restricciones económicas a la eficiencia de este proceso. En la producción biológica impulsada por la luz solar, la energía solar se convierte en trifosfato de adenosina (ATP) y nicotinamida fosfato de dinucleótido de adenina (NADPH) como fuente de energía y reductores, respectivamente. Hay dos métodos diferentes para la producción de hidrógeno fotobiológico: (1) producción fotobiológica directa de hidrógeno, en la que se produce gas hidrógeno directamente por la actividad de la hidrogenasa sin moléculas intermedias como los carbohidratos; y (2) producción fotobiológica indirecta de hidrógeno, en la que el gas hidrógeno se produce después del almacenamiento de carbohidratos o glucógeno. Para la producción fotobiológica de H_2 , las microalgas requieren luz solar para donar e^- de sustancias donadoras de electrones. Este proceso se puede categorizar como producción de H_2 fotobiológica oxigenada y no oxigenada, dependiendo de la generación oxígeno durante el proceso. La producción de H_2 fotobiológica oxigenada se lleva a cabo durante el crecimiento de microalgas eucariotas y cianobacterias en agua. Los primeros organismos poseen hidrogenasas mientras que las últimas poseen hidrogenasas, con ferredoxina y NADPH, respectivamente, como

donantes directos de electrones. Aunque la producción de H_2 fotobiológica no oxigenada se lleva a cabo por bacterias púrpuras sin azufre (PNSB), estas bacterias convierten los ácidos orgánicos para producir H_2 mediante el uso de la luz del sol como fuente de energía, en una reacción catalizada por la nitrogenasa. En un sin oxígeno o proceso de fotofermentación por PNSB, no se produce O_2 , por lo que no hay debate sobre la represión de la nitrogenasa por el oxígeno. Actualmente, se está tratando de lograr la producción de hidrógeno renovable con recursos ambientalmente seguros mediante el uso de biología molecular, biotecnología, ingeniería genética y química organometálica. Aparte de esto, la fotosíntesis artificial por sistemas biomiméticos es un buen candidato para generar hidrógeno, y el conocimiento del estudio bioquímico o biofísico de las enzimas hidrogenasa y nitrogenasa son explotadas por químicos organometálicos para sintetizar compuestos biomiméticos para la fotosíntesis artificial. Aunque la producción de biohidrógeno está mediada por actividad de dos enzimas diferentes, es decir, hidrogenasa y nitrogenasa (figura 74), las actividades de estas enzimas dependen de la disponibilidad de oxígeno molecular. Por lo tanto, activación mejorada de estas dos enzimas será más interesante en el futuro. Como sabemos, la producción de biohidrógeno por microorganismos es inhibido por la presencia de oxígeno molecular generado por la fotosíntesis. Por lo tanto, se está tratando de superar el efecto inhibitor del oxígeno molecular y mejorar la producción de hidrógeno, que ha sido considerada un foco importante de producción de hidrógeno fotobiológico. Las enzimas son inactivados por oxígeno molecular que se difunde en el centro catalítico de las enzimas, para superar este problema, se ha recurrido a la ingeniería genética y metabólica de algas verdes, eliminación de la hidrogenasa receptora, estrategias de cultivo, etc.

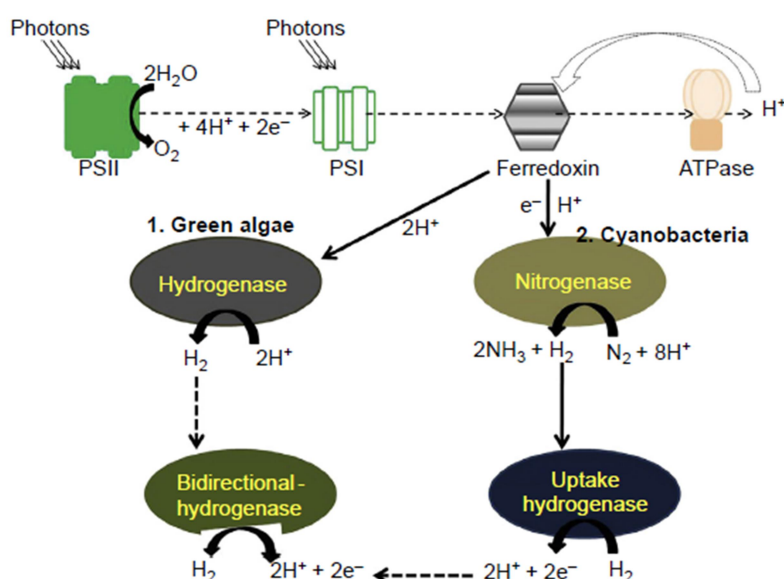


Figura 74 - Resumen del mecanismo de producción fotobiológica de H_2 por algas. La vía de transporte de electrones dependiente de la luz solar para la producción de hidrógeno se muestra en algas verdes y cianobacterias con la participación de sus respectivas enzimas catalíticas [7].

También se puede producir gas hidrógeno mediante fotofermentación. Algunos compuestos orgánicos tales como los ácidos acético, láctico y butírico se convierten en H_2 y CO_2 por bacterias fotosintéticas en presencia de luz solar. Sin embargo, este proceso también requiere condiciones anaeróbicas. Durante la fotofermentación, tanto la hidrogenasa como la nitrogenasa están involucradas en la producción de H_2 dependiendo

de las condiciones fisiológicas de los microorganismos. Cinco factores limitan la fotofermentación mediada por nitrogenasa en PNSB (figura 75): (1) la aparición de una enzima de absorción de H_2 ; (2) baja eficiencia de fotofermentación para la producción de H_2 ; (3) la baja tasa de renovación de la nitrogenasa; (4) una baja tasa de conversión de carbono; y (5) la disponibilidad de ácidos orgánicos. Varios factores como la intensidad de la luz, la duración de la luz, la temperatura y la edad de los inóculos son importantes para la producción de H_2 fotofermentativa por parte de bacterias fotosintéticas [7].

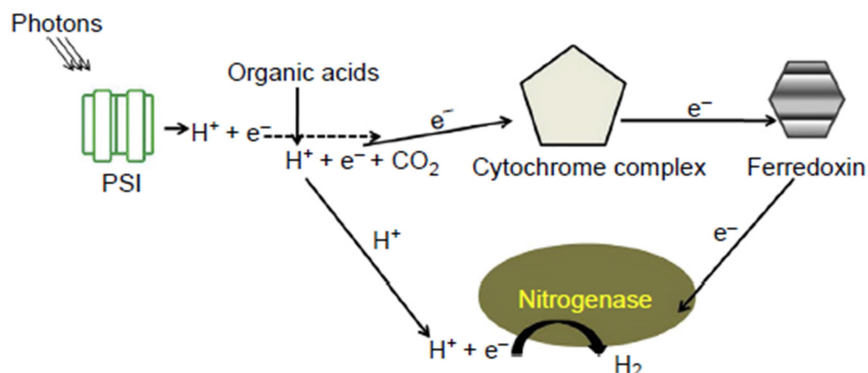


Figura 75 - Mecanismo de producción de H_2 fotofermentativos por PNSB mediante la nitrogenasa. El hidrógeno gaseoso se genera por la actividad de la nitrogenasa después de la descomposición de los ácidos orgánicos [7]

La fotosíntesis artificial como proceso químico replica la fotosíntesis natural para reducir el dióxido de carbono (CO_2) antropogénico. Debido al desarrollo de algunas tecnologías adecuadas, podemos desarrollar la fotosíntesis artificial utilizando hojas artificiales para la conversión eficiente de la energía solar en H_2 y otros combustibles. Este método puede ser una tecnología potencial para la producción de H_2 por imitación de la fotosíntesis natural. En la fotosíntesis artificial, la hoja artificial debe ser capaz de utilizar la luz solar y el agua para reducir el CO_2 y el agua en H_2 . Por lo tanto, la fotosíntesis artificial ha generado un gran interés debido al empleo de celdas fotoelectroquímicas (PEC) para utilizar la luz solar para producir combustible solar. En la práctica, la generación de combustible electroquímico impulsada por energía solar necesita la integración de materiales absorbentes de luz y componentes electroquímicos capaces de separar los combustibles del producto. Los tres componentes clave para la conversión de energía solar en la fotosíntesis artificial son la recolección de luz, la separación de cargas y la catálisis. Una caja de hojas artificiales puede ser desarrollada utilizando una lámina recubierta de silicón que divide el agua en hidrógeno y oxígeno. El silicio se ha convertido en un material atractivo con el que diseñar una hoja artificial porque es barato y abundante y estas células pueden capturar y almacenar energía (figura 76).

La producción de hidrógeno fotosintético es un proceso teóricamente perfecto para la transformación de la energía solar libre en hidrógeno mediante bacterias fotosintéticas; las aplicaciones prácticas tienen un coste prohibitivo debido a la baja eficiencia de utilización de la luz, la gran huella, la baja tasa de producción de hidrógeno volumétrico y las dificultades para diseñar los reactores para la producción de hidrógeno. Por otro lado, la comparación de las tasas de producción de H_2 por varios sistemas de biohidrógeno junto con el nivel de complejidad asociado de operación sugiere que los sistemas de fermentación oscura ofrecen un excelente potencial para la aplicación práctica. Aunque las tecnologías de biohidrógeno fermentativo están todavía en su infancia, el desarrollo

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

de tecnologías más eficientes ofrece un potencial para aplicaciones prácticas. Por lo tanto, la producción de hidrógeno fermentativo ha recibido una atención creciente en los últimos años.

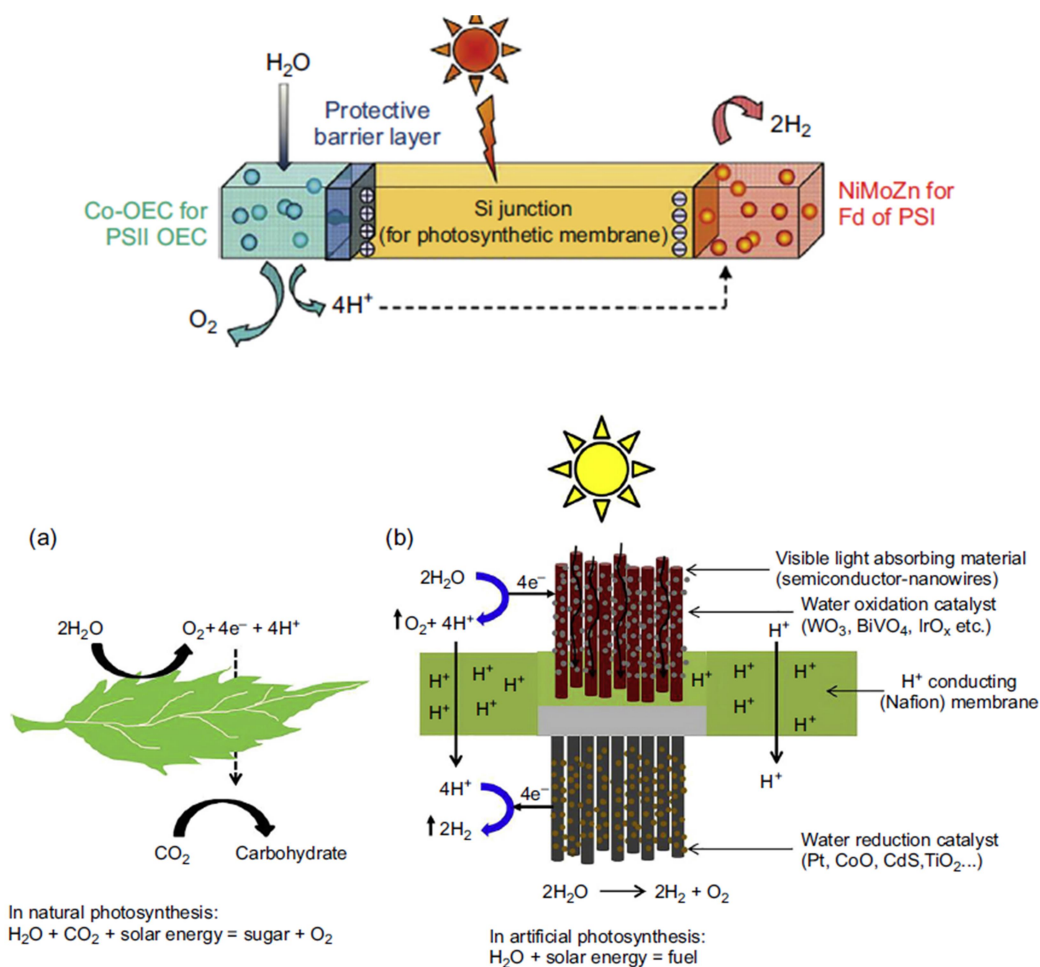


Figura 76 – Ilustración de fotosíntesis natural y artificial [5].

El proceso de hidrógeno fotolítico produce hidrógeno directamente del agua, sin el uso de más que un dispositivo electrolizador convencional. Esto se logra mediante el uso de una celda fotoelectroquímica (PEC) que emplea un material semiconductor e implica el movimiento de electrones a través del material. Esto es similar al funcionamiento de los sistemas solares fotovoltaicos, pero donde en lugar de recoger la corriente, ésta es utilizada inmediatamente en la PEC para dividir las moléculas de agua en un sistema tipo placa acuosa o plana. En la división del agua fotoelectroquímica un foto-ánodo se somete a radiación solar, generando una carga electrónica y un par electrón-hueco (como en la fotovoltaica). En segundo lugar, sin embargo, la oxidación del agua ocurre en los agujeros del ánodo, produciendo oxígeno molecular. Luego se transportan iones de hidrógeno y electrones del foto-ánodo por medio de un electrolito (para los iones de hidrógeno) y una conexión eléctrica (para los electrones), formando hidrógeno molecular a medida que se reducen los iones de hidrógeno con los electrones en el cátodo. Las células PEC pueden utilizar la luz solar como la única entrada de energía para producir hidrógeno. Dado que solo una parte del espectro solar implica fotones con suficiente

energía para generar estos niveles de tensión, los materiales de la unión fotovoltaica multicapa se pueden utilizar para permitir múltiples fotones de baja energía para ser agrupados juntos para exceder el umbral de electrólisis. Este tipo de sistemas (figura 77) tiene una eficiencia de producción de hidrógeno de entre el 12.4-24%. La selección de materiales semiconductores para el foto-ánodo es fundamental para las células PEC. Los desafíos para la producción de hidrógeno basada en celdas PEC incluyen problemas de materiales, incluida problemas de corrosión y un desempeño incierto. La vida útil de las celdas actuales que se están probando en los laboratorios son del orden de cientos de horas donde decenas de miles de horas de funcionamiento son necesarios para sistemas prácticos. Además, hay desafíos con el ensamblaje físico de los complejos supramoleculares necesarios para las células PEC, para asegurarse de que las diversas reacciones secuenciales necesarias no son restringidas en cualquier etapa por una mala recolección y distribución del sustrato. También es importante tener en cuenta que la comprensión de los factores como los múltiples controles electrónicos de la fotoquímica aún se encuentran en una etapa temprana, lo que significa que existen tanto deficiencias de conocimiento como oportunidades para futuras mejoras del sistema [5].

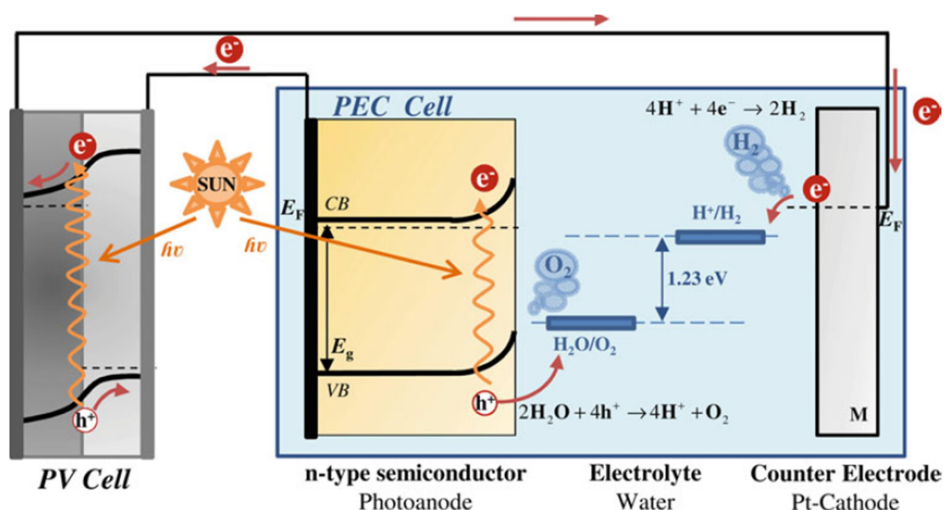


Figura 77 – Celda solar fotovoltaica conectada en serie con un dispositivo PEC [5].

3.3. Células o celdas de combustible.

Esta sección es una introducción a los sistemas de celdas de combustible. Su objetivo es proporcionar una comprensión de la tecnología: qué es, cómo funciona y cuáles son sus aplicaciones. Esencialmente, una celda de combustible se puede definir como un dispositivo que produce energía eléctrica directamente de un combustible a través de un proceso electroquímico. En algunos aspectos, esta operación es similar a la de una batería convencional, excepto que los reactivos se almacenan fuera de la celda. Por lo tanto, el rendimiento del dispositivo está limitado solo por la disponibilidad y suministro del combustible y del oxidante, y no por el diseño de la celda. Por esta razón, las celdas de combustible son clasificadas por su potencia de salida (kW) en lugar de por su capacidad (kWh).

Antes de abordar la tecnología en profundidad, es necesario comprender que en virtud de ser electroquímicas, las celdas de combustible tienen características químicas y eléctricas. En consecuencia, su desarrollo ha estado inextricablemente vinculado con el desarrollo de la electroquímica como una rama distinta de la química física.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Las células o celdas de combustible son dispositivos que electroquímicamente convierten la energía libre química de los reactivos, gases o líquidos, en energía eléctrica. Los conceptos básicos de la química de la celda de combustible han sido conocidos desde casi 200 años, donde fueron por primera vez conceptualmente identificados a finales de la década de 1830. Christian Friedrich Schönbein reconoció y describió la aparición de la "electrólisis inversa", poco antes de Sir William Grove, el inventor de la batería de platino/ zinc, construyera su primera "batería voltaica de gas" que es reconocida como el primer o más temprano ejemplo de un dispositivo de celda de combustible. Grove ya había usado entonces electrodos de platino y un ácido sulfúrico diluido como el electrolito conductor de protones. Es interesante notar que las modernas celdas de combustible de membrana de polímero de baja temperatura todavía hacen uso de los materiales relatados (platino con soporte de carbono y membrana perfluorosulfónica ácida (PFSA)).

El concepto básico para las celdas de combustible a alta temperatura se remonta a la década de 1930, alrededor de 100 años después de la existencia del concepto de baja temperatura. En un intento de probar el concepto de cadenas de combustible con conductores sólidos, Emil Baur y Hans Preis probaron diferentes electrolitos sólidos, y llegaron a la conclusión de que la "Nernst-Masse" no tiene rival. En ese tiempo la "Nernst-Masse" tenía la composición 85% ZrO_2 y 15% Y_2O_3 , y está todavía está cerca de la que se usa en las celdas de combustible de óxido sólido actuales (SOFC) como material electrolítico. Además, incluso en estos experimentos iniciales se probaron sustancias que contenían ceria (CeO_2), y este compuesto sigue siendo discutida a día de hoy como base de materiales alternativos para el electrolito de las SOFC.

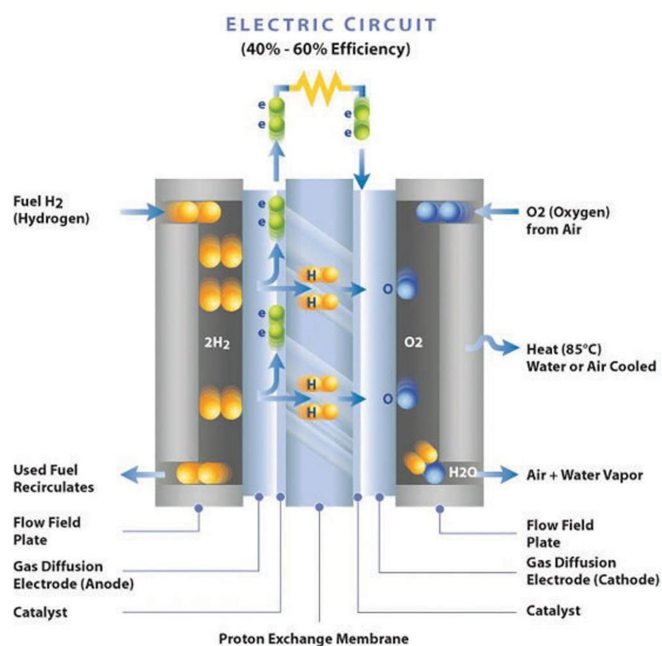


Figura 78 - Ilustración esquemática de la conversión de energía electroquímica para la arquitectura de pila de combustible [Fuente: Internet].

Como en una batería o celda de electrólisis, se impide que los reactivos/productos reaccionen químicamente separándolos con un electrolito, el cual está en contacto electrocatalíticamente con estructuras activas de electrodos porosos (figura 78). Aparte de separar efectivamente los gases o líquidos del ánodo y el cátodo (es decir, combustible y aire), el electrolito media en las reacciones electroquímicas ocupando un

lugar en los electrodos para la conducción de un ión específico a velocidades muy altas durante la operación. En el caso más simple de una celda de combustible que funciona con hidrógeno (combustible) y oxígeno (aire) como gases de reacción, un protón o hidróxido o corriente iónica de óxido es conducido a través del electrolito y convertido a corriente electrónica en los electrodos, que puede luego utilizarse para realizar trabajo. Corriendo un dispositivo similar en la dirección opuesta (es decir, electrólisis) puede usarse para generar hidrógeno. Cuando funciona tanto en electrólisis como en modo de celda de combustible, puede realizarse un sistema de almacenamiento de energía unificado. Durante el funcionamiento de las celdas de combustible de electrolito de membrana de polímero sólido, ocurren muchos fenómenos interrelacionados y complejos. Estos procesos incluyen transferencia de calor y masa, reacciones electroquímicas e iónicas y transporte electrónico. La mayoría de estos procesos ocurren en la dirección del plano transversal como se muestra en la figura 78. Este sándwich comprende múltiples capas incluyendo los medios de difusión que pueden ser estructuras compuestas que contienen una capa de difusión de gas macroporosa y una capa microporosa, las capas de catalizador, los campos de flujo o placas bipolares, y una membrana. Durante la operación el combustible se alimenta hacia el interior del campo de flujo del ánodo, se mueve a través del medio de difusión y reacciona electroquímicamente en la capa de catalizador del ánodo para formar iones de hidrógeno y electrones. El oxidante generalmente oxígeno en el aire, se alimenta hacia el interior del campo de flujo del cátodo, se mueve a través del medio de difusión y es electroquímicamente reducido en la capa de catalizador del cátodo por combinación con los protones generados y los electrones. El agua, ya sea líquida o vapor, producida por la reducción de oxígeno en el cátodo sale de la celda a través del cátodo o campo de flujo anódico. Los electrones generados en el ánodo pasan a través de un circuito externo y pueden usarse para realizar el trabajo antes de que se consuman en el cátodo. Una célula de electrólisis es esencialmente igual pero donde se suministran los electrones y las reacciones inversas se producen dentro de las capas de catalizador. Debido al voltaje aplicado para este proceso, los materiales son a menudo diferentes en términos de catalizadores y capas de respaldo en el electrodo de oxígeno.

Una celda de combustible convierte la energía química intrínseca de un combustible en energía eléctrica y calorífica, mientras que un electrolizador toma energía eléctrica y la convierte en energía química. Así, ambos son dispositivos de conversión de energía y no de almacenamiento (es decir, una celda de combustible por sí sola no es una batería).

3.3.1. Principios básicos de las células o celdas de combustible.

Una pila, celda o célula de combustible es un dispositivo de conversión de energía química a energía eléctrica. Este proceso es posible gracias a una reacción de reducción-oxidación² (redox), donde el flujo de intercambio de electrones es aprovechado como electricidad.

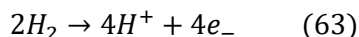
Para comprender cómo la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno produce una corriente eléctrica efecto eléctrica, y donde se liberan los electrones, es necesario considerar la reacción que tiene lugar en cada electrodo. Las reacciones varían para los diferentes tipos de celdas de combustible, pero es conveniente comenzar con una célula basada en un electrolito ácido, no solo porque William Grove utilizó este sistema, sino también porque es el más simple y sigue siendo el más desarrollado para aplicaciones comerciales. Este dispositivo electroquímico, está compuesto principalmente por un

² Una reacción de reducción-oxidación es una reacción química en la que uno o más electrones se transfieren entre los reactivos, provocando un cambio en sus estados de oxidación. Para que exista esta reacción, se requiere de un elemento que ceda electrones (agente reductor), y de un elemento que capte los electrones cedidos (agente oxidante).

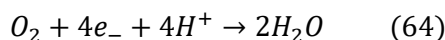
Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

electrodo positivo (cátodo), en contacto con el agente oxidante, y un electrodo negativo (ánodo), en contacto con el agente reductor, separados por una membrana o electrolito. Este último componente tiene la función de separar los reactivos contenidos en el ánodo de aquellos contenidos en el cátodo, permitiendo únicamente el paso de iones a través suyo, es decir, átomos que hayan ganado o perdido electrones. De esta manera, se fuerza la circulación de electrones a través de un circuito externo, obteniendo electricidad en forma de corriente continua.

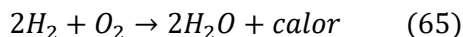
En el ánodo de una celda de combustible ácido, el hidrógeno se oxida y, por lo tanto, libera electrones y crea iones H^+ , como se expresa por la ecuación (63):



Esta reacción también libera energía en forma de calor. En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones tomados del electrodo y los iones H^+ del electrolito, para formar agua (ecuación 64), es decir,



Por lo tanto la reacción general en la celda sería según la ecuación (65):



Para comprender cualquier discusión sobre electroquímica, es esencial tener un concepto claro de los términos oxidación, reducción, ánodo y cátodo. Las reacciones de oxidación-reducción, o reacciones redox, se consideran como reacciones de transferencia de electrones. El término reacción de oxidación se refiere a la semirreacción que implica la pérdida de electrones. La oxidación se refiere a un proceso en el que los electrones se eliminan de una especie, los electrones son liberados por la reacción. Una reacción de reducción es una semirreacción que implica una ganancia de electrones. La reducción se refiere a un proceso en el cual los electrones se agregan a una especie, los electrones son consumidos por la reacción. Considerando las semirreacciones electroquímicas (63) y (64) que ocurren en una celda de combustible, la reacción del hidrógeno es una reacción de oxidación porque los electrones se están liberando por la reacción. La reacción del oxígeno es una reacción de reducción porque los electrones están siendo consumidos por la reacción. Las semirreacciones electroquímicas anteriores son por lo tanto conocidas como la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR) y la reacción de reducción de oxígeno (ORR). El ánodo se refiere a un electrodo donde se produce la oxidación. Más generalmente, el ánodo de cualquier dispositivo de dos puertos, como un diodo o resistencia, es el electrodo donde los electrones fluyen hacia afuera. El cátodo se refiere a un electrodo donde se está realizando la reducción. Más generalmente, el cátodo es el electrodo donde fluyen los electrones hacia dentro. Para una celda de combustible hidrógeno-oxígeno el ánodo es el electrodo donde tiene lugar la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR), y el cátodo es el electrodo donde tiene lugar la reacción de reducción del oxígeno (ORR). Hay que tener en cuenta que las definiciones anteriores no tienen nada que ver con qué electrodo es el electrodo positivo o qué electrodo es el electrodo negativo. Ánodos y cátodos puede ser positivos o negativos, para una celda galvánica (una celda que produce electricidad, como una pila de combustible), el ánodo es el electrodo negativo y el cátodo es el electrodo positivo. Para una celda electrolítica (una celda que consume electricidad), el ánodo es el electrodo positivo y el cátodo es el electrodo negativo [10].

Claramente, para que las reacciones de los electrodos procedan continuamente, los electrones que se generan en el electrodo negativo deben pasar a través de un circuito eléctrico al positivo. También, los iones H^+ deben pasar a través de la solución electrolítica: un ácido es un fluido con iones H^+ libres y sirve muy bien para este propósito. Ciertos polímeros y materiales cerámicos también pueden estar fabricados

para contener iones móviles H^+ . Estos materiales se denominan comúnmente membranas de intercambio protónico, ya que el ion H^+ también se conoce como protón.

La reacción en la celda muestra que se necesitarán dos moléculas de hidrógeno para cada molécula de oxígeno si se quiere mantener el equilibrio en el sistema. El principio de funcionamiento es ilustrado en la figura 79.

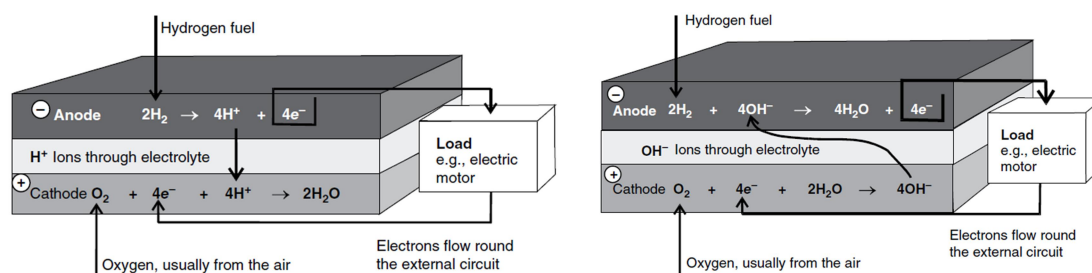
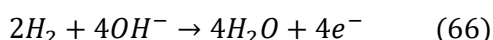
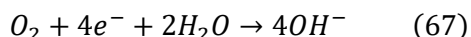


Figura 79 - Reacciones en los electrodos y flujo de carga para celda de combustible con un electrolito ácido y con un electrolito alcalino [10].

En una celda de combustible con un electrolito alcalino (AFC), la reacción general de oxidación del hidrógeno es la misma, pero las reacciones en cada electrodo son diferentes. En una solución alcalina, los iones hidroxilo (OH^-) son los que estarán disponibles y siendo también los iones móviles en este caso. En el ánodo, estos iones reaccionan con el hidrógeno para liberar electrones y energía (calor) junto con la producción de agua (ecuación 66):



En el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones tomados del electrodo, y con el agua en el electrolito y por lo tanto forma nuevos iones OH^- (ecuación 67):



La comparación de las ecuaciones (66) y (67) muestra que, como con un electrolito ácido, se requiere el doble de hidrógeno en comparación con el oxígeno. El principio operativo de la AFC se presenta en la figura 79.

Hay muchos otros tipos de celdas de combustible, cada una se distingue por su electrolito y las reacciones que tienen lugar en los electrodos. La figura 80 muestra una vista detallada en sección transversal de una celda de combustible plana. Usando esta figura como referencia, vamos a ver las etapas involucradas en la producción de electricidad en una pila de combustible. Secuencialmente y tal como se enumeran en el dibujo, estas etapas son:

1. Entrega de los reactivos (transporte) en la celda de combustible. Para que una pila de combustible produzca electricidad, debe estar continuamente alimentada con combustible y oxidante. Esta tarea aparentemente simple puede ser bastante complicada. Cuando una celda de combustible funciona con corrientes altas, su demanda de reactivos es voraz. Si los reactivos no se suministran a la celda de combustible lo suficientemente rápido, el dispositivo se detendrá. La entrega eficiente de reactivos se logra más eficazmente mediante el uso de placas de campo de flujo en combinación con estructuras de electrodos porosos. Las placas de campo de flujo contienen muchos canales finos o ranuras para transportar el flujo de gas y distribuirlo sobre la superficie de la pila de combustible. La forma, el tamaño y el patrón de los canales de flujo pueden afectar significativamente al

rendimiento de la pila de combustible. Comprender cómo las estructuras de flujo y las geometrías de los electrodos porosos influyen en el rendimiento de la pila de combustible es un ejercicio de transferencia de masa, difusión y mecánica de fluidos. Los aspectos materiales de las estructuras de flujo y electrodos son igualmente importantes. Los componentes están acotados por las restricciones estrictas de las propiedades de los materiales que incluyen requerimientos muy específicos eléctricos, térmicos, mecánicos y de corrosión.

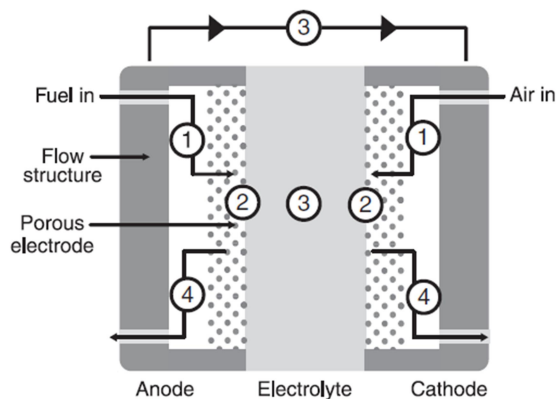


Figura 80 - Sección transversal de la pila de combustible que ilustra las principales etapas en la generación electroquímica de electricidad: (1) transporte de reactivos, (2) reacción electroquímica, (3) conducción iónica y electrónica, y (4) eliminación de producto [11].

2. **Reacción electroquímica.** Una vez que los reactivos se entregan a los electrodos, deben someterse a una reacción electroquímica. La corriente generada por la pila de combustible está directamente relacionada con la rapidez de las reacciones electroquímicas. Las reacciones electroquímicas rápidas dan como resultado una salida de corriente alta desde la celda de combustible. Reacciones lentas resultan en baja salida de corriente. Obviamente, es deseable una salida de corriente alta. Por lo tanto, los catalizadores se usan generalmente para aumentar la velocidad y la eficiencia de las reacciones electroquímicas. El rendimiento de la pila de combustible depende fundamentalmente de elegir el catalizador adecuado y del diseño cuidadoso de las zonas de reacción. A menudo, la cinética de las reacciones electroquímicas representan la mayor limitación para el rendimiento de la pila de combustible.
3. **Conducción iónica a través del electrolito y conducción electrónica a través del circuito exterior.** Las reacciones electroquímicas que ocurren en la etapa anterior produce o consume iones y electrones. Los iones producidos en un electrodo deben ser consumidos en el otro electrodo. Lo mismo es válido para los electrones. Para mantener el equilibrio de la carga, estos iones y electrones por lo tanto deben ser transportados desde las ubicaciones donde se generan a las ubicaciones donde se consumen. Para los electrones este proceso de transporte es bastante fácil. Siempre que exista un conductor de electricidad los electrones podrán fluir de un electrodo a otro. En la celda de combustible simple en la figura 79, por ejemplo, un cable proporciona el camino para los electrones entre los dos electrodos. Para los iones, sin embargo, el transporte tiende a ser más difícil. Básicamente, esto se debe a que los iones son mucho más grandes y masivos que los electrones. Se debe usar un electrolito para proporcionar una vía para que fluyan los iones. En muchos electrolitos, los iones se mueven a través de mecanismos de "salto". En comparación con el transporte de electrones, este proceso es mucho menos eficiente. Por lo tanto, el transporte iónico puede

representar una pérdidas de carácter resistivo significativas, reduciendo el rendimiento de la pila de combustible. Para combatir este efecto, los electrolitos dentro de la tecnología las celdas de combustible se hacen lo más delgados posible para minimizar la distancia sobre el cual debe ocurrir la conducción iónica.

4. Retirada del producto de la pila de combustible. Además de la electricidad, todas las reacciones de la pila de combustible generarán al menos una especie como producto. La pila de combustible H_2-O_2 genera agua. Las celdas de combustible de hidrocarburos generalmente generarán agua y dióxido de carbono (CO_2). Si estos productos no seretiran de la celda de combustible, se acumulan con el tiempo y eventualmente estrangularán la pila de combustible, evitando que el nuevo combustible y el oxidante puedan reaccionar. Afortunadamente, en el proceso de entrega de los reactivos a la celda de combustible normalmente permite ayudar a la eliminación de las especies de productos hacia fuera de la celda de combustible. Los mismos problemas de transporte o transferencia de masa, difusión y mecánica de fluidos que son importantes para optimizar la entrega de reactivos como decíamos en la etapa 1 se pueden aplicar a la eliminación de los productos. A menudo, la eliminación del producto no es un problema significativo y con frecuencia se pasa por alto. Sin embargo, para ciertas celdas de combustible (por ejemplo, en la PEMFC), la inundación del subproducto acuoso puede ser un problema importante. Debido a que la eliminación del producto depende de los mismos principios físicos y procesos que rigen el transporte de los reactivos.

3.3.2. Velocidades de reacción en los electrodos.

La oxidación del hidrógeno en el electrodo negativo libera energía química. Esto no quiere decir, sin embargo, que la reacción se desarrolle a una velocidad ilimitada; más bien, tiene la forma de energía clásica de la mayoría de las reacciones químicas, como se muestra en la figura 81. El esquema representa el hecho de que se debe utilizar algo de energía para excitar los átomos o moléculas de forma suficiente como para iniciar la reacción química, la llamada energía de activación. Esta energía puede ser en forma de calor, radiación electromagnética o energía eléctrica. En términos visuales, la energía de activación ayuda a los reactivos a superar una colina de energía, y una vez que comienza la reacción, todo evoluciona cuesta abajo. Por lo tanto, si la probabilidad de que un átomo o molécula tenga la suficiente energía es baja, entonces la reacción solo se desarrollará despacio. Este es, de hecho, el caso de las reacciones de la pila de combustible, a menos que se empleen temperaturas muy altas.

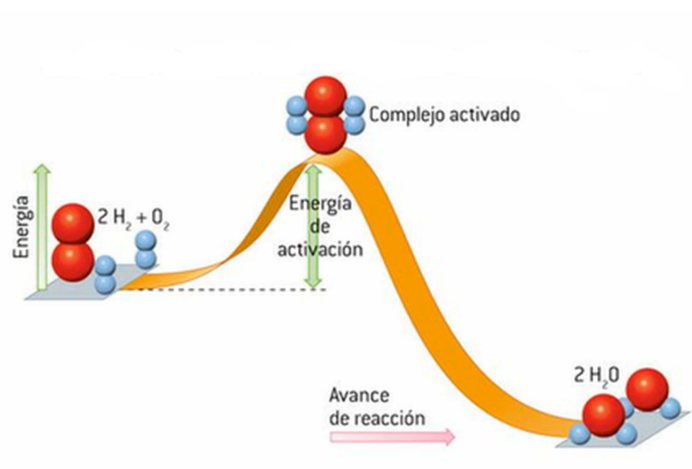


Figura 81 – Energía de activación y formación de productos de reacción [Fuente: Internet].

Los átomos casi siempre prefieren estar juntos en lugar de estar solos. Cuando los átomos se unen, forman enlaces, disminuyendo su energía total. La figura 82 muestra una curva típica de energía-distancia para un enlace hidrógeno-hidrógeno. Cuando los átomos de hidrógeno están muy separados el uno del otro (1), no existe enlace y el sistema tiene una alta energía. A medida que los átomos de hidrógeno se acercan, la energía del sistema se reduce hasta que se alcanza la configuración de enlace más estable (2). La superposición adicional entre los átomos es energéticamente desfavorable porque las fuerzas repulsivas entre los núcleos comienzan a dominar (3). Cabría recordar aquí que:

- La energía se libera cuando se forma un enlace.
- La energía se absorbe cuando se rompe un enlace.

Para que una reacción resulte en una liberación neta de energía, la energía liberada por la formación de los enlaces de los productos debe ser mayor que la energía absorbida para romper los enlaces de los reactivos.

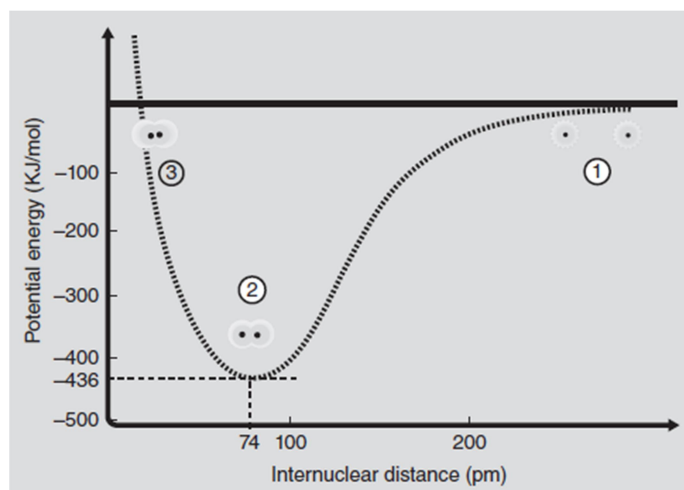


Figura 82 - Energía de enlace versus distancia internuclear para el enlace hidrógeno-hidrógeno: (1) no existe un vínculo; (2) configuración de unión más estable; (3) mayor superposición desfavorable debido a la repulsión internuclear [11].

Considerando la combustión a escala molecular, las colisiones entre moléculas de hidrógeno y moléculas de oxígeno dan lugar a esta reacción. Las moléculas de hidrógeno se oxidan, produciendo agua y liberando calor. Más específicamente, a escala atómica en cuestión de picosegundos, los enlaces hidrógeno-hidrógeno y los enlaces oxígeno-oxígeno se rompen, mientras que se forman enlaces hidrógeno-oxígeno. Estos enlaces se rompen y se forman por la transferencia de electrones entre las moléculas. La energía de la configuración de los enlaces del agua como producto es menor que la de las configuraciones de los enlaces de los gases iniciales de hidrógeno y oxígeno. Esta diferencia de energía se libera como calor. Aunque la diferencia de energía entre los estados inicial y final ocurre por una reconfiguración de electrones, a medida que se mueven de un estado de enlace a otro, esta energía es recuperable solo como calor porque la reconfiguración de la unión se produce en picosegundos a una escala íntima y subatómica (figura 83). Para producir electricidad, esta energía térmica debe luego convertirse en energía mecánica, y luego esta energía mecánica debe convertirse en energía eléctrica. El proceso global a través de todas estas etapas es potencialmente complejo e ineficiente. Pero podemos considerar una solución alternativa: producir electricidad directamente de la reacción química, aprovechando de alguna manera los

electrones a medida que se mueven de los enlaces de alta energía de los reactivos a los enlaces de baja energía de los productos. Pero la pregunta es, ¿cómo aprovechamos los electrones que se reconfiguran en picosegundos a escalas de longitud subatómica?. La respuesta es separar espacialmente los reactivos, hidrógeno y oxígeno, para que la transferencia de electrones necesaria para completar la reconfiguración de los enlaces ocurra en un período muy extendido de longitud de escala. Luego, a medida que los electrones se mueven de las especies de combustible a las especies oxidantes, pueden ser aprovechados como una corriente eléctrica.

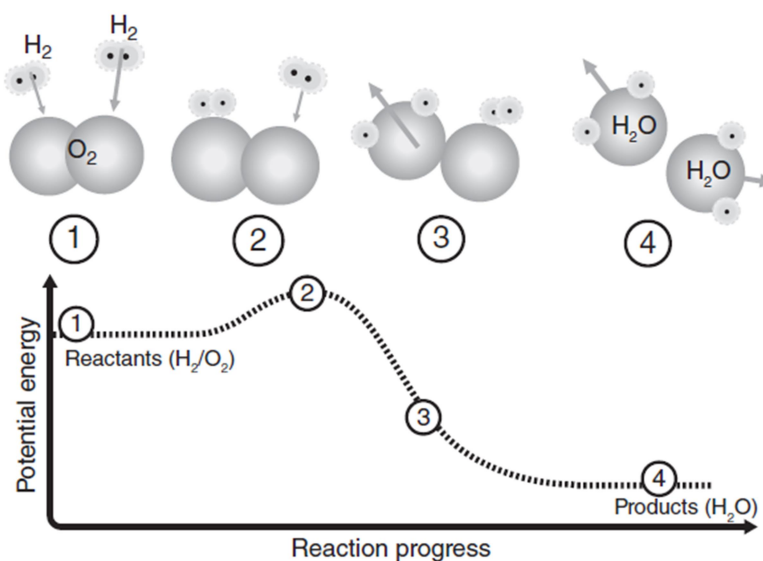


Figura 83 - Esquema de la reacción de combustión de $H_2 - O_2$. (Las flechas indican el movimiento relativo de las moléculas que participan en la reacción). Comenzando con los gases reactivos $H_2 - O_2$ (1), los enlaces hidrógeno-hidrógeno y oxígeno-oxígeno deben romperse primero, lo que requiere un aporte de energía (2) antes de que se formen los enlaces hidrógeno-oxígeno, que conducen a la producción de energía (3, 4) [11].

Las tres formas principales de tratar de mejorar las velocidades de reacción lentas son (i) usar catalizadores, (ii) aumentar la temperatura y (iii) aumentar el área del electrodo. Mientras que las dos primeras opciones se pueden aplicar a cualquier reacción química, el aumento del área del electrodo tiene un especial significado para las células electroquímicas. Las reacciones electroquímicas tienen lugar en la ubicación donde las moléculas de gas (hidrógeno u oxígeno) se encuentran con el electrodo sólido y el electrolito (ya sea sólido o líquido). El punto en el que esto ocurre es a menudo referido como a la frontera/confluencia de fase triple (TPB).

De forma clara la velocidad a la cual procede cualquiera de las reacciones del electrodo será proporcional al área del electrodo respectivo. De hecho, el área del electrodo es un tema tan importante que el rendimiento de las celdas de combustible generalmente se cita en términos de la corriente por cm^2 . Sin embargo, el área geométrica (largo x ancho) no es el único problema. El electrodo se hace altamente poroso para proporcionar un gran aumento en el área superficial efectiva para las reacciones electroquímicas. El área superficial de los electrodos en las celdas de combustible modernas, puede ser de dos a tres órdenes de magnitud mayor que el área geométrica. Los electrodos también pueden tener que incorporar un catalizador y soportar altas temperaturas en un ambiente corrosivo [11].

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

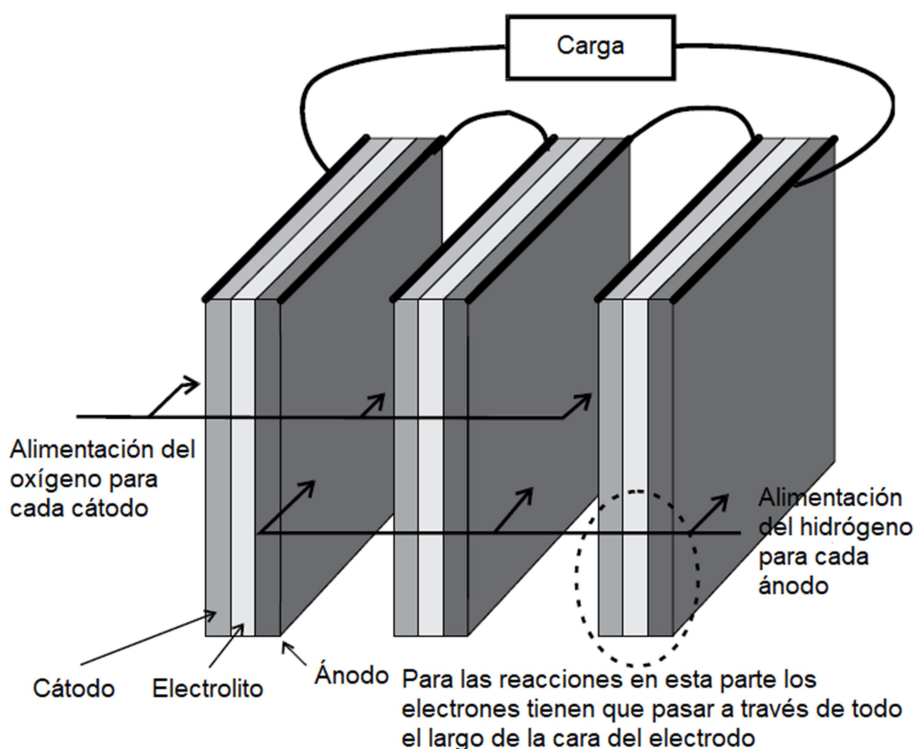


Figura 84 - Conexión de borde simple de celdas de combustible de tres planos en serie. Cuando el electrolito es una membrana, la unidad cátodo-electrolito-ánodo se conoce generalmente como montaje membrana electrodo (MEA), adaptada de [10].

3.3.3. Diseño de la pila de combustible.

Debido a que una celda de combustible funciona a bajo voltaje (es decir, muy por debajo de 1 V), es normal aumentar el voltaje al nivel deseado conectando eléctricamente las células en serie para formar una pila. Hay varios diseños diferentes de pilas de combustible, pero en cada caso la celda unitaria tiene ciertos componentes en común. Estos son los siguientes:

- Un medio electrolítico que conduce iones. Este puede ser un sólido poroso que contiene un electrolito líquido (ácido, álcali o sal fundida) o una membrana sólida delgada que puede ser un polímero o una cerámica. La membrana debe ser un aislante electrónico, así como un buen conductor iónico y debe ser estable tanto bajo fuerte oxidación como en fuertes condiciones reductoras.
- Un electrodo de combustible negativo (ánodo) que incorpora un electrocatalizador, que se encuentra disperso en un material electrónicamente conductor. El electrodo está fabricado de manera que el electrocatalizador, el electrolito y el combustible entran en contacto simultáneo en la frontera de fase tripe.
- Un electrodo positivo (cátodo), también con un electrocatalizador de frontera de fase tripe, en el que el oxígeno entrante (ya sea solo o en el aire) se reduce por la absorción de electrones del circuito externo.
- Un medio para conectar eléctricamente células individuales entre sí. El diseño de la interconexión depende de la geometría adoptada para las celdas.
- Sellos que mantienen separados los gases y también evitan la filtración de electrolito líquido de celda a celda que de lo contrario daría lugar a cortocircuitos parciales.

Una pila también tiene colectores de corriente que se encuentran en los dos extremos de la pila y son conectados por montajes finales de las placas.

Históricamente, la placa plana es, con mucho, la geometría preferida para las celdas de combustible, y una manera de ensamblar tales celdas en serie es conectar el borde de cada electrodo negativo al positivo de la siguiente celda a través de una cadena, como se ilustra en la figura 84. (Por simplicidad, el diagrama ignora la dificultad de suministrar gas a los electrodos.) El problema con este método es que los electrones tienen que fluir a través de la cara del electrodo al punto de recolección de la corriente en el borde. Los electrodos pueden ser bastante buenos conductores, pero si cada celda solo funciona a aproximadamente a 0.7 V, incluso una pequeña caída de voltaje puede ser significativa. En consecuencia, este tipo de diseño de pila no se utiliza a menos que los flujos de corriente sean muy bajos, los electrodos sean particularmente buenos conductores y/o las dimensiones de la pila sean pequeñas.

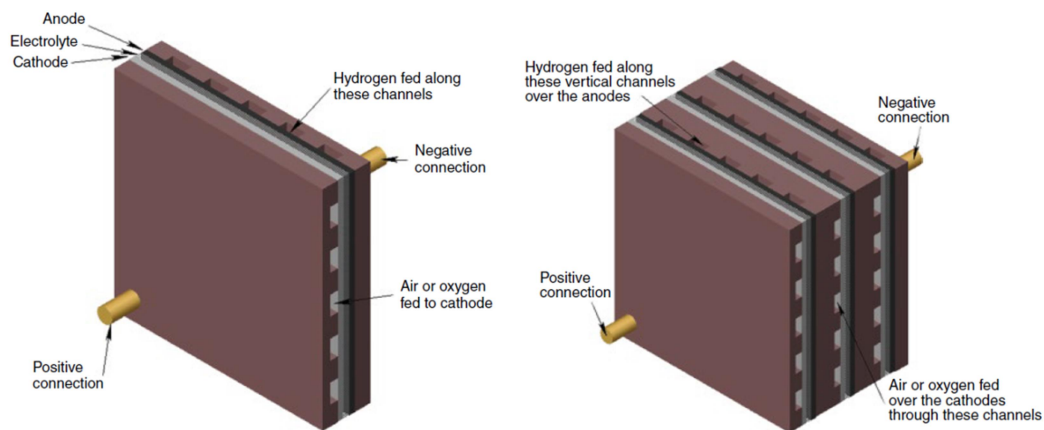


Figura 85 - Celda única con placas terminales para recoger la corriente de toda la cara del electrodo adyacente y aplicando gases a cada electrodo. Una pila de tres celdas que muestra cómo las placas bipolares conectan el ánodo de una celda al cátodo de su vecino [10].

Un método mucho mejor de interconexión de celdas para pilas de combustible planas es usar una placa bipolar. Esta es una placa conductora de la electricidad que contacta las superficies del electrodo positivo de una celda y el electrodo negativo de la siguiente celda (de ahí el término "bipolar"). Al mismo tiempo, la placa bipolar sirve como medio para alimentar el oxígeno al ánodo negativo y gas combustible al cátodo positivo de las celdas adyacentes. Esto se logra mediante canales mecanizados o moldeados a cada lado de la placa a lo largo de los cuales los gases pueden fluir y los productos, es decir, agua pura en el caso del combustible de hidrógeno, pueden salir. Varios diseños de la geometría de canal se han propuesto para maximizar el acceso de los gases y la eliminación de agua, por ejemplo, tipo pin, serie-paralelo, en forma de serpentín, y campos de flujo integrados e interdigitados. La disposición de los canales (también conocido como el "campo de flujo") lleva a la placa bipolar a ser también conocida como la placa de campo de flujo. Las placas bipolares también deben ser relativamente impermeables a los gases, suficientemente fuertes para soportar el ensamblaje de la pila y fácilmente producido de forma masiva. Están hechos de un buen conductor electrónico como grafito o acero inoxidable. Para aplicaciones de transporte, es esencial un bajo peso y un bajo volumen. El método de conectar dos placas como una celda simple se ilustra en la figura 85; los gases respectivos se suministran ortogonalmente [10].

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Para conectar varias celdas en serie, los conjuntos de ánodo-electrolito-cátodo deben ser inicialmente preparados. Estos se apilan junto con placas bipolares colocadas entre cada par de células. En la disposición particular que se muestra en la figura 85, la pila tiene canales verticales para alimentar hidrógeno sobre los ánodos y canales horizontales para alimentar oxígeno (o aire) sobre los cátodos. El resultado es un bloque sólido, en el que la corriente eléctrica pasa más o menos eficientemente y de forma directa a través de las celdas, en lugar de pasar por la superficie de cada electrodo uno tras otro.

Los electrodos y electrolitos también están bien soportados, y toda la estructura se une para dar un dispositivo fuerte y robusto. Aunque simple en principio, el diseño de la placa bipolar tiene un efecto significativo en el rendimiento de la pila de combustible. Si la conexión eléctrica entre las celdas tiene que ser optimizada, entonces el área de los puntos de contacto debe ser lo más grande posible, pero esto mitigaría un buen flujo de gas sobre los electrodos. Si los puntos de contacto tienen que ser pequeños, al menos deberían ser frecuentes. Esto puede generar que la placa sea más compleja, difícil y costosa de fabricar, además de frágil. Idealmente, las placas bipolares deberían ser lo más delgadas posibles para minimizar tanto la resistencia eléctrica entre las celdas individuales y el tamaño de la pila. Por otro lado, tal el enfoque reduciría los canales de gas y, por lo tanto, exigiría más bombas para el suministro de los gases. A veces se requieren altas tasas de flujo, especialmente cuando se usa aire en lugar de oxígeno puro en el electrodo positivo. Para celdas de combustible de baja temperatura, el aire circulante tiene que evaporarse y llevarse el agua del producto. Además, en muchos casos, canales adicionales tienen que pasar a través de la placa bipolar para transportar un líquido refrigerante.

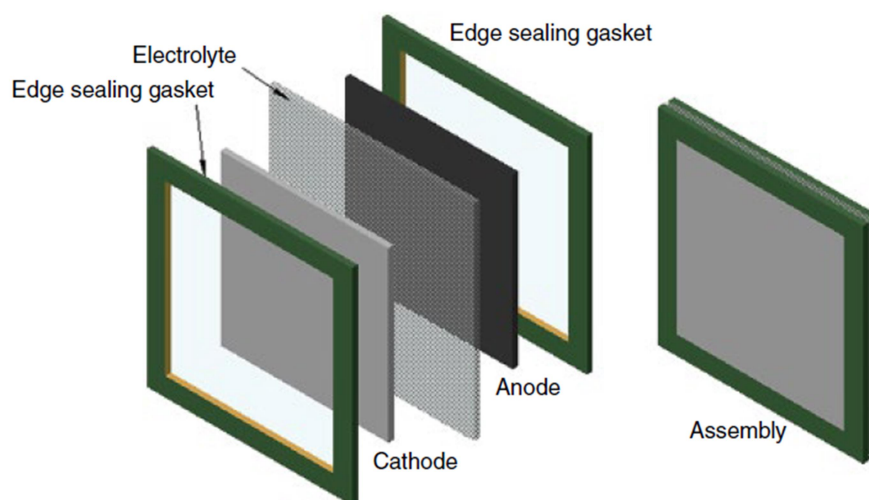


Figura 86 - La construcción de unidades cátodo-electrolito-ánodo con sellos en el borde que evitan la entrada o salida de los gases a través de los bordes de los electrodos porosos [10].

3.3.4. Suministro de gases y refrigeración.

La disposición dada en la figura 85 se ha simplificado para mostrar el principio básico de la placa bipolar. En la práctica, sin embargo, los problemas aparejados del suministro de gas y la prevención de las fugas significan que el diseño es algo más complejo. Debido a que los electrodos deben ser porosos (para permitir el acceso de gas), permiten fugas del gas a través de sus bordes. En consecuencia, los bordes deben sellarse. A veces esto se hace haciendo que el compartimento del electrolito sea un poco más grande que uno o

ambos electrodos y colocando una junta alrededor de cada electrodo, como se presenta en la figura 86. Tales montajes se pueden hacer en una pila en la cual el combustible y el oxígeno se pueden suministrar a los electrodos usando los colectores externos como se muestra en el despiece de la figura 87. Con esta disposición, el hidrógeno solo debe entrar en contacto con los ánodos a medida que se alimenta verticalmente a través de la pila de celdas de combustible. Del mismo modo, el oxígeno (o aire) alimentado horizontalmente a través de la pila debería solamente contactar con los cátodos y ciertamente no en los bordes de los ánodos. Ese no sería el caso para el diseño básico ilustrado en la figura 85.

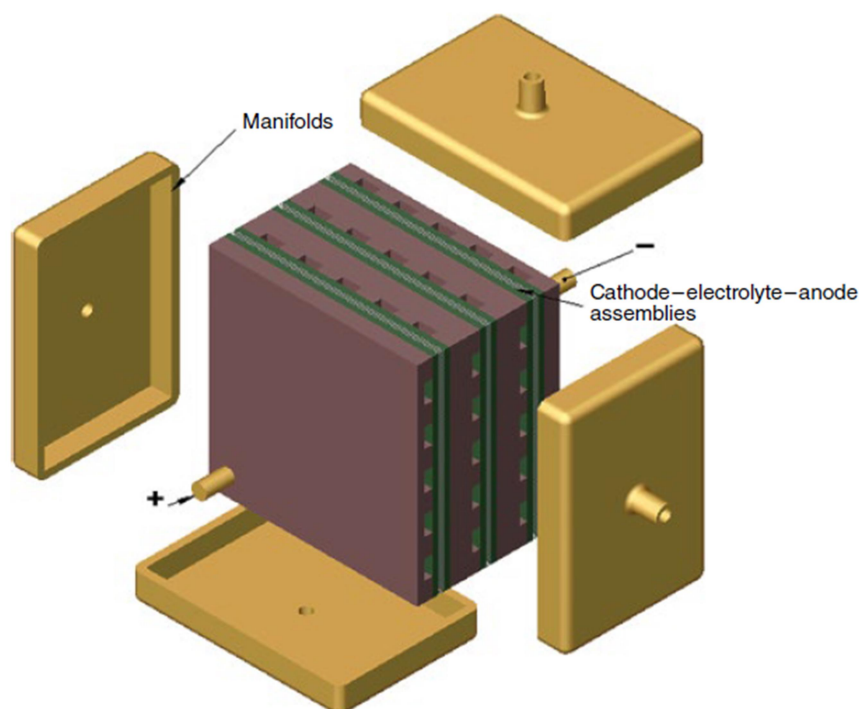


Figura 87 - Pila de tres celdas, con colectores externos. A diferencia de la pila que se muestra en la figura 85, los electrodos ahora tienen sellos de borde [10].

El diseño múltiple externo presenta dos desventajas importantes. El primero es que es difícil enfriar la pila. Las celdas de combustible están lejos de ser 100% eficientes y en ellas se generan considerables cantidades de calor, así como energía eléctrica. En la práctica, las células en este tipo de pila deben ser enfriadas por el aire reactivo que pasa sobre los electrodos positivos. Esto significa que el aire debe ser suministrado a una tasa mayor que la exigida por la química de la celda, a veces el flujo es suficiente para enfriar la misma, pero es un desperdicio de energía. La segunda desventaja del colector externo es que hay una presión desigual sobre la junta alrededor del borde de los electrodos, es decir, en los puntos donde hay un canal y la junta no está presionada firmemente sobre el electrodo. Esto aumenta la probabilidad de fuga de los gases reactivos.

Un colector interno es una disposición de pila más común y requiere un diseño más complejo de placa bipolar, como el que se muestra esquemáticamente en la figura 88. En esta disposición, las placas se hacen más grandes en relación con los electrodos y tienen más canales que atraviesan la pila para el suministro de combustible y oxígeno a los electrodos. Los orificios se colocan cuidadosamente para alimentar los reactivos a los canales que corren sobre la superficie de los electrodos. Los gases reactivos se

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

alimentan en los extremos de la pila donde también se realizan las respectivas conexiones eléctricas positivas y negativas.

Una pila con colector interno se puede enfriar de varias maneras. Lo más práctico es el método que consiste en hacer circular un líquido refrigerante a través de placas metálicas conductoras de electricidad que se insertan entre grupos de celdas. En este enfoque pasivo, el calor dentro del plano de la placa se debe conducir a uno o más de los bordes de la placa para poderlo transferir a un intercambiador de calor externo a la pila de combustible. Alternativamente las placas bipolares pueden hacerse más gruesas y mecanizadas para incorporar canales adicionales que permitan el paso de aire o agua de refrigeración. El método de refrigeración preferido varía mucho con el tipo de pila de combustible.

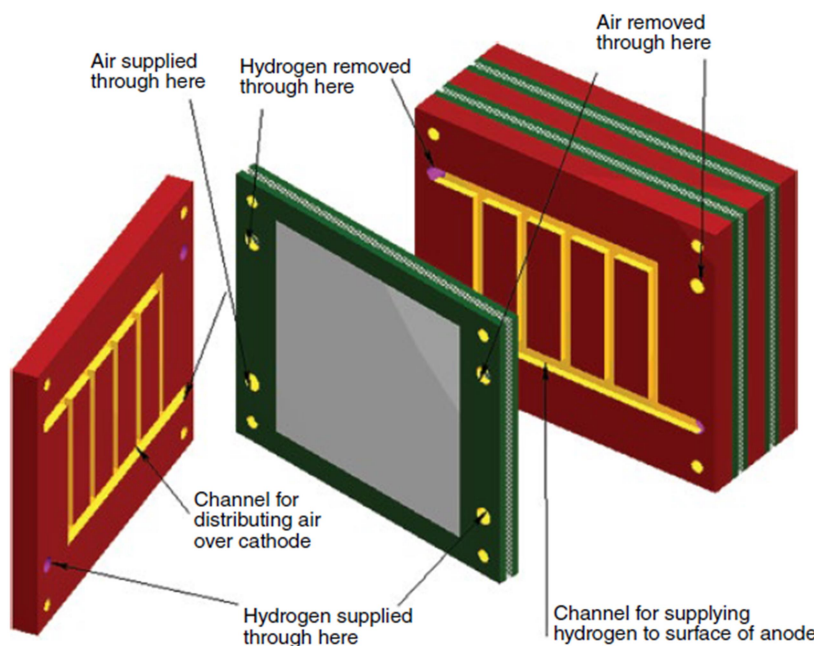


Figura 88 - Colector interno. Una placa bipolar más compleja permite alimentar gases reactivos a los electrodos a través de tubos internos [10].

De lo anterior, debería ser evidente que la placa bipolar es un componente clave de una pila de celdas de combustible. Además de ser un artículo bastante complejo para fabricar, la elección del material para su construcción plantea diversos problemas. Para celdas de combustible de baja temperatura, el grafito fue uno de los primeros materiales que se emplearon, pero es difícil de trabajar y frágil y, en consecuencia, ahora ha sido reemplazado en gran medida por varios materiales compuestos de carbono. También se puede usar acero inoxidable, pero se corroe en algunos tipos de pila de combustible. Los materiales cerámicos han encontrado aplicación en celdas de combustible que operan a altas temperaturas. La placa bipolar casi siempre es un contribuyente importante para el coste de capital de una celda de combustible [10].

3.3.5. Principales tecnologías.

Dejando a un lado cuestiones prácticas como la fabricación y los costes de los materiales, los dos problemas técnicos fundamentales con las pilas de combustible son:

- Las velocidades de reacción lentas, particularmente para la reacción de reducción del oxígeno, que conducen a bajos niveles de corriente y potencia.
- El hecho de que el hidrógeno no es un combustible fácilmente disponible.

Para abordar estos problemas, se han desarrollado y ensayado muchos tipos diferentes de celdas de combustible. Los sistemas generalmente se distinguen por el electrolito que se usa, donde se distingue entre pilas ácidas y pilas alcalinas; y la temperatura de funcionamiento, donde se distingue entre pilas de baja temperatura (60°C a 200 °C) y pilas de alta temperatura (600 a 1000 °C); aunque también siempre hay otras diferencias importantes.

El tipo de electrolito usado determinará en gran medida el rango de temperaturas a los que opera la pila de combustible, ya que para temperaturas por debajo de los 200 °C el electrolito será de naturaleza acuosa, mientras que en el rango de las pilas de alta temperatura deberán emplearse materiales más resistentes a estas condiciones, como cerámicos. Además, el tipo de fuel utilizado dependerá del rango de temperaturas a los que opera el sistema, pudiéndose utilizar metano o gas de síntesis en las pilas de combustible de alta temperatura, pero no en aquellas de baja temperatura, ya que el platino, material normalmente empleado en la fabricación del catalizador situado en el ánodo, es muy sensible al monóxido de carbono, que acabaría envenenándolo.

Hay seis tipos principales de celdas de combustible, a saber:

- Baja temperatura (50-150 °C): electrolito alcalino (AFC), membrana de intercambio de protones (PEMFC), de metanol directo (DMFC) y otras celdas de combustible alimentadas con líquido.
- Media temperatura (alrededor de 200 °C): PAFC.
- Alta temperatura (600-1000 °C): carbonato fundido (MCFC) y de óxido sólido SOFC.

Algunos datos operativos sobre cada tipo se dan en la tabla 5. Hay otros tipos menos conocidos como la de borohidruro directo (DBFC) y las celdas de combustible de carbono directo (DCFC); el primero opera a bajas temperaturas y el segundo a altas temperaturas.

Tabla 5 – Principales tipos de celdas de combustible.

Tipo de celda de combustible	Ión móvil	Temperatura de operación (°C)	Combustible	Aplicaciones
Alcalina (AFC)	OH^-	50-200	H_2 puro	Vehículos espaciales
Membrana de intercambio protónico (PEMFC)	H^+	30-100	H_2 puro	Vehículos y aplicaciones móviles, pequeños sistemas CHP
Metanol directo (DMFC)	H^+	20-90	Metanol	Sistemas electrónicos portátiles de baja potencia, funcionando en períodos largos
Ácido Fosfórico (PAFC)	H^+	~220	H_2 , bajo de CO, bajo de S, tolerante al CO_2	Varios sistemas CHP en uso de aprox. 200 kW
Carbonatos fundidos (MCFC)	CO_3^{2-}	~650	H_2 , varios hidrocarburos sin S	Sistemas CHP de media a gran potencia, superiores al MW
Óxido sólido (SOFC)	O^{2-}	500-1000	H_2 impuro, varios hidrocarburos	Sistemas de CHP de todos los tamaños, de 2 kW a muchos MW

CHP, combined heat and power

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Hasta la fecha, la PEMFC ha demostrado ser el más exitoso comercialmente. El electrolito es un polímero sólido, en el cual los protones son móviles. La química es la misma que la mostrada en la figura 79 para un sistema ácido-electrolito. La PEMFC funciona a temperaturas relativamente bajas, así que el problema de las velocidades de reacción lentas se aborda mediante catalizadores y electrodos sofisticados. El platino ha sido el catalizador preferido. Es un metal caro pero, a través de mejoras en los materiales, ahora solo se requieren cantidades mínimas. En consecuencia, en los diseños modernos de PEMFC, el platino tiene una relativamente pequeña contribución al coste total del sistema de esta pila de combustible. Investigaciones más recientes sugieren que en algunos casos, el platino puede eliminarse del catalizador. La PEMFC tiene que ser alimentada con hidrógeno de alta pureza por lo que se necesitarán unos métodos para cumplir con este requisito.

La DMFC es una variante de la PEMFC. La tecnología solo difiere de la PEMFC en que en ella se utiliza como combustible metanol en su forma líquida nativa. Otros combustibles líquidos como el etanol y el ácido fórmico también pueden ser viables para algunas aplicaciones. Desafortunadamente, la mayoría de estas células alimentadas con líquido producen niveles muy bajos de energía, pero, incluso con esta limitación, hay muchas aplicaciones potenciales para tales dispositivos en el área de rápido crecimiento de los dispositivos electrónicos portátiles. Tales celdas, al menos en el futuro próximo, seguirán siendo unidades de baja potencia y, por lo tanto, se podrán adaptar a aplicaciones que requieran consumos lentos y constantes de electricidad durante largos períodos.

Los sistemas AFC se utilizaron para el Apollo y el transbordador espacial de la NASA. Su problema de la velocidad de reacción lenta se superó mediante el uso de electrodos altamente porosos, con un catalizador de platino, y a veces operando a unas presiones bastante altas. Aunque algunas AFC históricamente importantes se han ejecutado a unos 200 °C, estos sistemas suelen funcionar por debajo de 100 °C. Desafortunadamente, la AFC es susceptible a envenenamiento por el dióxido de carbono en la atmósfera. Por lo tanto, los suministros de aire y combustible deben estar libres de este gas, o de lo contrario se debe suministrar oxígeno e hidrógeno puro.

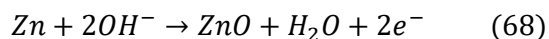
La PAFC fue el primer tipo de pila de combustible en alcanzar la comercialización y la tecnología disfrutó de un grado razonable de uso terrestre generalizado en el período de 1980–2000. Muchos sistemas de 200 kW, fueron instalados en varios países. En la PAFC, los electrodos porosos, catalizadores de platino y una temperatura moderadamente alta (~220 °C) ayuda a aumentar la velocidad de reacción a un nivel razonable. Tales sistemas PAFC fueron alimentados con gas natural, que se convierte en hidrógeno dentro de la celda de combustible mediante un sistema de reformado con vapor. El equipo requerido para el reformado de vapor aumenta considerablemente los costes, la complejidad y el tamaño del sistema de estas pilas de combustible. Sin embargo, los sistemas PAFC han demostrado un buen rendimiento en campo, por ejemplo, las unidades han funcionado durante períodos superiores a 12 meses sin ningún mantenimiento que requiriese la intervención humana.

La forma más común de SOFC opera en la región de 600-1000 °C. Estas altas temperaturas permiten alcanzar altas velocidades de reacción sin la necesidad de costosos catalizadores de platino. A estas temperaturas elevadas, los combustibles como el gas natural pueden ser utilizados directamente (reformado interno) dentro de la celda de combustible sin la necesidad de una unidad de procesamiento separada. La SOFC aborda los problemas clave mencionados anteriormente (a saber, velocidades de reacción lentas y suministro de hidrógeno) y aprovecha al máximo la simplicidad inherente del concepto de pila de combustible. Sin embargo, las SOFC están constituidas de materiales cerámicos delgados que son difíciles de manejar y, por lo tanto, caros de

fabricar. Adicionalmente, se necesitan una gran cantidad de equipos adicionales para hacer un sistema SOFC completo, por ejemplo, precalentadores del aire y del combustible, intercambiadores de calor y bombas. También el sistema de enfriamiento es más complejo que para celdas de combustible de baja temperatura. También se debe tener cuidado durante el arranque y apagado de los sistemas SOFC, debido a la naturaleza intrínsecamente frágil de los materiales cerámicos.

La MCFC tiene una característica interesante y distintiva, ya que requiere dióxido de carbono para alimentar al electrodo positivo, así como oxígeno. Esto generalmente se logra reciclando parte del gas de escape del ánodo a la entrada del cátodo. La alta temperatura significa que se logra una buena velocidad de reacción con un coste relativamente bajo de catalizadores de níquel. Al igual que en la SOFC, un sistema MCFC puede alimentarse directamente con gases como el metano y el gas de carbón o de síntesis (una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono), sin la necesidad de un reformador externo. Esta ventaja para la MCFC está algo compensada, sin embargo, por la naturaleza del electrolito, es decir, una mezcla caliente fundida y corrosiva de carbonatos de litio, potasio y sodio.

Una celda de combustible se definió como un dispositivo electroquímico que convierte un combustible en energía eléctrica (y calor) de forma continua, siempre que los reactivos sean suministrados a sus electrodos. La implicación es que ni los electrodos ni el electrolito se consumen por el funcionamiento de la célula. Por supuesto, en todas las celdas de combustible, los electrodos y los electrolitos se degradan y están sujetos a un deterioro y desgaste durante el servicio. Vamos a considerar ahora dos tecnologías que a menudo se describen engañosamente como pilas de combustible y emplean electrodos que se consumen por completo durante su uso. Una de ellas es las celdas metal-aire y dentro de esta categoría el tipo más común de celda es la batería de zinc-aire, aunque también se han producido comercialmente las de aluminio-aire y magnesio-aire. En todos los casos, la operación básica es la misma, en el electrodo negativo, el metal reacciona con iones hidroxilo en un electrolito alcalino para formar el óxido o hidróxido metálico. Si el combustible es el zinc la reacción está dada por la ecuación (68):



Los electrones así liberados pasan alrededor del circuito eléctrico externo al electrodo de aire, donde están disponibles para la reacción entre agua y oxígeno para formar más iones hidroxilo. Por lo tanto, en el electrodo de aire, la reacción es exactamente la misma que la ecuación (66) para la AFC. Las celdas que usan una solución salina (por ejemplo, agua de mar) como solución electrolítica también funcionan razonablemente bien cuando se utilizan aluminio o magnesio como combustible.

Las celdas de metal-aire tienen una energía específica muy alta (Wh/kg). Las baterías de zinc-aire se emplean ampliamente en dispositivos que requieren largos tiempos de funcionamiento a bajas corrientes. También se ha mostrado cierto interés en el desarrollo de unidades con mayor potencia para aplicación en vehículos eléctricos. Dichos sistemas también pueden ser reabastecidos por reposición del metal consumido en el electrodo negativo, por eso la tecnología a veces se promociona como una pila de combustible. Esta afirmación también está respaldada por el hecho de que la reacción en el electrodo positivo es exactamente la misma que para una pila de combustible, y de hecho en ella se pueden usar los mismos electrodos. Cabe señalar, sin embargo, que la eliminación del óxido metálico también requerirá la renovación de la solución electrolítica. Así, los sistemas metal-aire no pueden describirse adecuadamente como celdas de combustible y se clasifican mejor como baterías recargables mecánicamente.

Otro tipo de fuente de energía electroquímica que a veces se considera una pila de combustible es la celda de flujo redox (o celda de flujo); una unidad multicelda

generalmente se conoce como batería de flujo. En este punto, es útil definir dos tipos de celdas de flujo, ya que varias con químicas diferentes están en desarrollo:

- Baterías de flujo, en las que hay un desacoplamiento de la potencia y la capacidad de la celda, por ejemplo, la celda de bromo-polisulfuro y celda redox de vanadio.
- Baterías de flujo híbrido, en las cuales no hay desacoplamiento de la potencia y capacidad de la celda, por ejemplo, la batería de zinc-bromo.

Finalmente, cabe señalar que, aunque todavía no es una tecnología principal, la celda de combustible biológica está atrayendo un gran interés como una perspectiva a largo plazo. La celda normalmente funcionaría con un combustible orgánico, como el metanol o etanol. El aspecto biológico distintivo de estas celdas es que las reacciones de los electrodos son promovidas por enzimas presentes en microbios, en lugar de por catalizadores químicos convencionales como el platino. Por lo tanto, estos sistemas, también conocidas como celdas de combustible microbianas (MFC) replican la naturaleza de la forma en que la energía es derivada de combustibles orgánicos. Las celdas de combustible biológicas o microbianas deben distinguirse de los métodos biológicos para generar hidrógeno, que luego se utiliza en una pila de combustible convencional. Investigaciones en microfluidos avanzados, nuevas cepas bacterianas, membranas separadoras más robustas y electrodos eficientes son la clave para desbloquear el potencial de las MFC [10].

3.3.6. Componentes del balance de planta.

Debe ser evidente que un sistema de celdas de combustible en la práctica requiere no solo un sistema de combustible fácilmente disponible sino también un medio para enfriar la pila, una capacidad de emplear el calor producido para hacer trabajo útil y una aplicación para la potencia de corriente continua (CC) producida por la pila o pilas. Para que una pila de celdas de combustible funcione de manera efectiva, se necesitan otros varios componentes. La composición exacta de este llamado balance de planta depende del tipo de pila de combustible, del combustible disponible y su pureza y las salidas deseadas de electricidad y calor. Los subsistemas auxiliares típicos son: (i) procesador de limpieza de combustible, por ejemplo, para la eliminación de azufre o desulfuración; (ii) reformador de vapor y reactor de cambio para el combustible; (iii) separador de dióxido de carbono; (iv) humidificador; (v) unidades de suministro de combustible y aire; (vi) equipo de acondicionamiento de energía, por ejemplo, para invertir la corriente continua (CC) a corriente alterna (CA) y luego transformar al voltaje de la línea; (vii) instalaciones para la gestión de calor y agua; (viii) control general y sistemas de seguridad; y (ix) aislamiento térmico y estructura para contener el sistema. Los componentes individuales pueden ser tanques de almacenamiento de combustible y bombas, compresores, reguladores de presión y válvulas de control, precalentadores de combustible y/o aire, intercambiadores de calor y radiadores, reguladores de voltaje, motores y baterías (para proporcionar energía a las bombas en el arranque).

Los requisitos de un sistema de celdas de combustible para una aplicación de energía estacionaria y un vehículo son muy diferentes. En un sistema de una planta de energía estacionaria, la pila de celdas de combustible es, en términos de tamaño, una pequeña parte de la instalación que es integrada mayoritariamente por los sistemas de procesamiento de combustible y calor y el los equipos de acondicionamiento de energía. Esto casi siempre será el caso para las instalaciones de cogeneración de calor y energía (CHP) que funcionan con un combustible convencional como el gas natural. En un vehículo la unidad funciona con combustible de hidrógeno gaseoso que se almacena en el propio vehículo, y el calor residual es utilizado para calentar el interior del coche. La

pila de celdas de combustible ocupa la mayor parte del compartimento que normalmente se llenaría con un motor de combustión interna. Otros componentes de un vehículo de celda de combustible de hidrógeno, es decir, bombas, humidificador, electrónica de potencia y el compresor, generalmente son mucho menos voluminosos que los de un sistema CHP.

3.3.7. *Parámetros clave en los sistemas de las celdas de combustible.*

Para comparar el rendimiento de los sistemas de celdas de combustible entre sí y con otros sistemas generadores de energía eléctrica, deberemos considerar algunos parámetros operativos clave. Para electrodos y electrolitos, el criterio fundamental es la corriente por unidad de área, que se conoce normalmente como la densidad de corriente y generalmente se expresa en términos de $mAcm^{-2}$. La densidad de corriente se debe dar para una voltaje de operación específico, típicamente alrededor de 0.6 o 0.7 V. Los valores para la densidad de corriente y el voltaje seleccionado se pueden luego multiplicar para dar la potencia por unidad de área, en $mWcm^{-2}$. Debemos decir aquí que los electrodos con frecuencia no escalan correctamente, es decir, si el área se duplica, la corriente a menudo no se duplicará. Las razones para esto son variadas pero generalmente se relacionan con cuestiones tales como la entrega uniforme de reactivos y la eliminación de productos de toda la cara del electrodo.

La potencia específica ($kWkg^{-1}$) y la densidad de potencia (kWm^{-3} o kWL^{-1}) son valores muy utilizados para comparar generadores eléctricos. Para celdas de combustible portátiles y otros dispositivos móviles de conversión de energía, la densidad de potencia y la densidad de energía son más importantes que la potencia y la energía porque proporcionan información sobre de cómo tan grande debe ser un sistema para entregar una cierta cantidad de energía o potencia. La densidad de potencia se refiere a la cantidad de potencia que se puede producir por un dispositivo por unidad de masa o volumen. La densidad energética se refiere a la capacidad energética total disponible para el sistema por unidad de masa o volumen. La densidad de potencia volumétrica es la cantidad de energía que puede suministrar un dispositivo por unidad de volumen. Las unidades típicas son W/cm^3 o kW/m^3 . La densidad de potencia gravimétrica (o potencia específica) es la cantidad de potencia que se puede suministrar por un dispositivo por unidad de masa. Las unidades típicas son W/g o kW/kg . La densidad de energía volumétrica es la cantidad de energía que está disponible para un dispositivo por unidad volumen. Las unidades típicas son Wh/cm^3 o kWh/m^3 . La densidad de energía gravimétrica (o energía específica) es la cantidad de energía disponible para un dispositivo por unidad de masa. Las unidades típicas son Wh/g o kWh/kg .

El costo de capital de un sistema de celdas de combustible es obviamente un parámetro importante y generalmente es estimado en €/kW para facilitar la comparación.

La vida útil de una celda de combustible es bastante difícil de especificar. Medidas de ingeniería estándar tales como el tiempo medio entre fallos (MTBF) no son completamente aplicables dado que el rendimiento de una pila de combustible siempre se deteriora gradualmente y la potencia cae bastante constantemente con el tiempo a medida que envejecen los electrodos y la solución electrolítica. La degradación de una celda de combustible a veces se valora como una disminución en el voltaje de la celda, dada en unidades de mV por cada 1000 h. Formalmente, se considera que la vida de una celda de combustible ha terminado cuando ya no puede entregar la potencia nominal, por ejemplo, cuando una celda de combustible de 10 kW ya no puede entregar 10 kW. Por eso cabe señalar que, cuando es nueva, una pila de combustible puede ser capaz de proporcionar más de la potencia nominal, por ejemplo, un 25% extra normalmente.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

La característica restante de importancia clave de la pila de combustible es la eficiencia, es decir, la energía eléctrica entregada por el sistema en comparación con la energía suministrada por el combustible. Al hacer comparaciones entre sistemas en términos de eficiencia, se debe tener cuidado de que los datos que se toman se expresen sobre la misma base.

En la industria automotriz, los problemas principales son el coste por kW y la densidad de potencia. En cifras redondas, la tecnología MACI actual cuesta 10 €/kW y ofrece 1 kWL^{-1} . Dicha fuente de energía debe durar al menos 4000 h, es decir, aproximadamente 1 h de servicio por día durante más de 10 años. Para una planta de cogeneración, el coste de capital sigue siendo importante, pero un tope mucho más alto se acepta de generalmente 1000 €/kW. El mayor costo se debe al saldo adicional de planta que se requiere y al hecho de que el sistema debe tener un tiempo sustancialmente más largo de vida. Un período de 40000 h sería un mínimo. Para los sistemas de generación de energía estacionaria, el coste nivelado de la electricidad (LCOE) se usa a menudo como una medida del rendimiento. El LCOE es el precio al que se debe generar electricidad de una fuente específica para cubrir los gastos durante la vida útil del proyecto. Es una evaluación económica del coste del sistema generador e incluye todos los costes durante su vida útil, a saber, el coste de capital, operaciones y mantenimiento, y coste de combustible. El LCOE permite a los analistas comparar los costes de los sistemas de celdas de combustible con otras formas de generación de energía.

3.3.8. *Ventajas y desventajas de las celdas de combustible.*

Debido a que las celdas de combustible son fábricas que producen electricidad siempre que se les suministre combustible, comparten algunas características en común con los motores de combustión. Porque las celdas de combustible son dispositivos de conversión de energía electroquímica que dependen de la electroquímica para funcionar, comparten algunas características en común con las baterías. Por tanto, las celdas de combustible combinan muchas de las ventajas de los motores y de las baterías. Dado que las celdas de combustible producen electricidad directamente a partir de energía química, a menudo son mucho más eficientes que los motores de combustión. Las celdas de combustible pueden ser todas de estado sólido y mecánicamente ideales, lo que significa que no hay partes móviles. Esto da lugar a sistemas con un gran potencial de alta fiabilidad y durabilidad. La falta de partes móviles también significa que las celdas de combustible son silenciosas. Además, productos no deseables como las emisiones de NO_x , SO_x y partículas son prácticamente cero. A diferencia de las baterías, las celdas de combustible permiten un fácil escalado independiente entre la potencia (determinada por el tamaño de la pila de combustible) y la capacidad (determinada por el tamaño del depósito de combustible). En las baterías, la potencia y la capacidad a menudo son complicadas. Las baterías escalan mal en tamaños grandes, mientras que las pilas de combustible escalan bien desde el rango de 1 W (teléfono celular) al rango de megavatios (planta de energía). Las celdas de combustible ofrecen densidades de energía potencialmente más altas que las baterías y se pueden recargar rápidamente mediante el reabastecimiento del combustible, mientras que las baterías deben desecharse o enchufarse de nuevo para una recarga prolongada.

Las pilas de combustible, las placas solares y las baterías producen energía eléctrica mediante la conversión de energía química (celdas de combustible, baterías) o energía solar (placas solares) en electricidad en forma de una corriente continua (CC). En los tres dispositivos, la potencia de salida eléctrica está determinada por el voltaje de funcionamiento (la altura del agua y la densidad de corriente. Las pilas de combustible y las placas solares pueden verse como sistemas termodinámicos abiertos que funcionan en un estado estacionario termodinámico. En otras palabras, el voltaje de funcionamiento

de una pila de combustible (o una célula solar) permanece constante en el tiempo siempre que se suministre continuamente combustible (o fotones) de una fuente externa. En contraste, la mayoría de las baterías son sistemas termodinámicos cerrados que contienen un sistema de suministro interno finito y agotable de energía química (reactivos). A medida que estos reactivos se agotan, el voltaje de la batería generalmente va disminuyendo con el tiempo. Es importante señalar que el voltaje de la batería no disminuye linealmente durante la descarga. Durante la descarga, las baterías pasan a través de mesetas de voltaje donde el voltaje permanece más o menos constante durante una parte significativa del ciclo de descarga.

Además de las diferencias operativas termodinámicas entre pilas de combustible, placas solares, y las baterías, también es conocido que las celdas de combustible generalmente funcionan a unas densidades de corriente mucho más altas que las células solares o baterías. Esta característica es de gran importancia de cara a la utilización de materiales de baja resistencia en las celdas de combustible para minimizar las pérdidas óhmicas.

Diversas ventajas que presentan más o menos fuerza para los diferentes sistemas y hacer que las celdas de combustible sean atractivas para diferentes aplicaciones incluyen las siguientes:

- Eficiencia. Las celdas de combustible son generalmente más eficientes que los motores de combustión basados en turbinas o de pistones. Otro beneficio es que los pequeños sistemas de pilas de combustible pueden ser tan eficientes como los grandes. Esta capacidad abre una gran oportunidad en el mercado de cogeneración a pequeña escala (CHP) que no puede satisfacerse con sistemas basados en la turbinas o en motores.
- Sencillez. Los elementos esenciales de una pila de combustible implican pocas piezas móviles, si es que las hay. Esto puede conducir a sistemas altamente confiables y duraderos.
- Bajas emisiones. Cuando el hidrógeno es el combustible, el agua pura es el subproducto del principal de la reacción de la pila de combustible. En consecuencia, la fuente de energía es esencialmente cero emisiones. Esto es particularmente atractivo para aplicaciones en vehículos, ya que en este sector es esencial reducir las emisiones e incluso eliminarlas dentro de las ciudades. Sin embargo, debería señalarse, que en la actualidad, las emisiones de dióxido de carbono casi siempre están involucradas en la producción del hidrógeno.
- Silenciosas. Las celdas de combustible son muy silenciosas, incluso aquellas con un equipo adicional extenso para el procesamiento del combustible. La tranquilidad es muy importante tanto en aplicaciones de energía portátil como para generación de energía local a través de sistemas de cogeneración.

Irónicamente, el hecho de que el hidrógeno es el combustible preferido es, en general, una de las principales desventajas de las pilas de combustible. Por otro lado, muchos prevén que el agotamiento de los combustibles fósiles, convertirá al hidrógeno en un combustible más importante y en un vector energético en todo el mundo. Podría generarse, por ejemplo, electrolizando agua usando electricidad proporcionada por conjuntos masivos de celdas fotovoltaicas. De hecho, podría surgir en las próximas décadas la llamada economía del hidrógeno. Mientras tanto, es más probable que la energía del hidrógeno tenga un impacto muy pequeño a nivel mundial, ya que la forma más económica de producirlo es mediante la reforma de vapor de gas natural.

En resumen, las ventajas de las pilas de combustible impactan particularmente en los sistemas de cogeneración, tanto a pequeña como a gran escala, y en sistemas de energía móviles, especialmente para vehículos y equipos electrónicos como

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

computadoras portátiles, teléfonos móviles y equipos militares de comunicaciones. Una característica notable de la tecnología es la amplia gama en tamaños de los sistemas, es decir, desde unos pocos vatios hasta varios megavatios. A este respecto, las pilas de combustible son únicas como convertidores de energía.

Si bien las celdas de combustible presentan ventajas intrigantes, también poseen algunas desventajas serias. El coste representa la barrera más importante para la implementación y comercialización de las pilas de combustible. Debido a estos costes prohibitivos, la tecnología de pilas de combustible actualmente solo son económicamente competitivas en unas pocas aplicaciones altamente especializadas. La densidad de potencia es otra limitación significativa. La densidad de potencia expresa cuánta potencia puede producir una celda de combustible por unidad de volumen (densidad de potencia volumétrica) o por unidad de masa (densidad de potencia gravimétrica). Aunque las densidades de energía de las celdas de combustible han mejorado drásticamente en las últimas décadas, se requieren aún más mejoras para que las celdas de combustible compitan en equipos portátiles y aplicaciones en automoción. Los motores de combustión y las baterías generalmente superan a las celdas de combustible en una base de densidad de potencia volumétrica; sobre una base de densidad de potencia gravimétrica, se encuentran mucho más cerca. La disponibilidad de combustible y su almacenamiento plantean problemas adicionales. Las celdas de combustible funcionan mejor con gas hidrógeno, un combustible que no está ampliamente disponible, tiene una baja densidad de energía volumétrica y es difícil de almacenar. Los combustibles alternativos (por ejemplo, gasolina, metanol, etanol) son difíciles en cuanto a poder usarlos directamente en las pilas y generalmente requieren de un reformado. Estos problemas pueden reducir el rendimiento de la pila de combustible y aumentar los requisitos para equipos auxiliares. Así, aunque la gasolina parece un combustible atractivo desde el punto de vista de la densidad energética, no es adecuado para su uso en pilas de combustible. Las limitaciones adicionales de la pila de combustible incluyen problemas de compatibilidad de temperatura operativa, susceptibilidad a los venenos ambientales, y durabilidad dentro del ciclo arranque-parada. Estas significativas desventajas no serán fáciles de superar. La adopción de las pilas de combustible estará severamente limitada a menos que se puedan desarrollar soluciones tecnológicas para obstaculizar estas barreras.

Si se utilizan correctamente, las pilas de combustible son ecológicas. De hecho, este puede ser su mayor ventaja sobre otras tecnologías de conversión de energía. Sin embargo, el impacto ambiental de las pilas de combustible depende en gran medida del contexto de su uso. Si no son sabiamente utilizadas, las pilas de combustible pueden no ser mejores que nuestro actual sistema de conversión de energía basado en combustibles fósiles. En este trabajo, se intentará evaluar el posible despliegue de escenarios de las pilas de combustible utilizando una técnica conocida como el análisis de procesos en cadena, se podrá identificar los futuros prometedores de las celdas de combustible. Las pilas de combustible de hidrógeno se combinan con electrolizadores y tecnologías de conversión de energía renovable (como la energía eólica y solar) para proporcionar un circuito completamente cerrado, una economía energética libre de contaminación. En dicho sistema, las pilas de combustible desempeñarían un papel destacado, siendo su principal beneficio su despachabilidad. Cuando el sol brilla o el viento está soplando, la electricidad producida a partir de energía solar y eólica se puede utilizar para alimentar directamente a las ciudades, mientras produce hidrógeno adicional mediante electrólisis. En cualquier momento el viento se detiene o cae la noche, sin embargo, las celdas de combustible pueden ser utilizadas para proporcionar energía a demanda convirtiendo el hidrógeno almacenado en electricidad. En tal sistema, los combustibles fósiles son completamente eliminados.

Actualmente, no está claro cuándo, si alguna vez, la economía del hidrógeno se hará realidad. Varios estudios han examinado los obstáculos técnicos y económicos que se interponen en el camino de la economía del hidrógeno. Si bien muchos de estos estudios difieren en los detalles, está claro que la transición a una economía del hidrógeno sería difícil, costosa y prolongada. No se cuenta con que ocurra pronto. Mientras tanto, tenemos un mundo de combustibles fósiles. Incluso en un mundo de combustibles fósiles, sin embargo, es importante darse cuenta de que las celdas de combustible pueden proporcionar mayor eficiencia, mayor flexibilidad de escala, emisiones reducidas y otras ventajas en comparación con las tecnologías de energía convencionales. Las celdas de combustible han encontrado y seguirán encontrando aplicaciones nicho. Estas aplicaciones deberían continuar impulsando el progreso durante décadas para determinar si el sueño de la economía del hidrógeno es posible.

3.3.9. *Termodinámica de las celdas de combustible.*

La termodinámica es el estudio de lo energético; el estudio de la transformación de la energía de una forma a otra. Dado que las celdas de combustible son dispositivos de conversión de energía, la termodinámica de las celdas de combustible es clave para entender la conversión de la energía química en energía eléctrica. Para las celdas de combustible, la termodinámica puede predecir si una reacción candidata para la celda de combustible es energéticamente espontánea. Además, la termodinámica coloca límites superiores al máximo potencial eléctrico que se puede generar en una reacción. Por lo tanto, la termodinámica produce los límites teóricos de lo que es posible con una celda de combustible; da el caso ideal. Cualquier celda de combustible real funcionará en o por debajo de su límite termodinámico. La comprensión real del rendimiento de la pila de combustible requiere un conocimiento de la cinética además de la termodinámica. Una vez cubierta la termodinámica de las pilas de combustible, veremos posteriormente las principales limitaciones cinéticas en el rendimiento de las pilas de combustible, definiendo así el rendimiento práctico.

Una pila de combustible convierte la energía almacenada dentro de un combustible en otras formas de energía más útiles. La energía intrínseca total de un combustible (o de cualquier sustancia) se cuantifica mediante una propiedad conocida como la energía interna (U). La energía interna es la energía asociada con el movimiento microscópico y la interacción entre partículas en las escalas atómica y molecular. Ella se encuentra separada en escala desde la energía ordenada macroscópica asociada con objetos en movimiento. La energía interna también está asociada con los enlaces químicos entre los átomos. Una celda de combustible puede convertir solo una parte de la energía interna asociada con un tanque de gas hidrógeno en energía eléctrica. Los límites sobre cuánta energía interna del gas hidrógeno puede transformarse en energía eléctrica son establecidos por la primera y segunda leyes de la termodinámica.

La primera ley de la termodinámica también se conoce como la ley de conservación de la energía: la energía nunca puede ser creada o destruida, como lo expresa la ecuación (69):

$$d(\text{Energía})_{\text{universo}} = d(\text{Energía})_{\text{sistema}} + d(\text{Energía})_{\text{alrededores}} = 0 \quad (69)$$

Visto de otra manera, esta ecuación establece que cualquier cambio en la energía de un sistema debe ser totalmente explicado por la transferencia de energía a los alrededores (70):

$$d(\text{Energía})_{\text{sistema}} = -d(\text{Energía})_{\text{alrededores}} \quad (70)$$

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Hay dos formas de transferir energía entre un sistema cerrado y sus alrededores: por calor (Q) o trabajo (W). Esto nos permite escribir la primera ley en su forma más familiar (71):

$$dU = dQ - dW \quad (71)$$

Esta expresión establece que el cambio en la energía interna de un sistema cerrado (dU) debe ser igual al calor transferido al sistema (dQ) menos el trabajo realizado por el sistema (dW). Para desarrollar esta expresión de la ecuación (70), hemos sustituido dU por el sistema $d(\text{Energía})$. Si elegimos el marco de referencia adecuado, todos los cambios de energía en un sistema se manifiestan a medida que cambia la energía interna. Tenga en cuenta que definimos el trabajo positivo como el trabajo realizado por el sistema sobre los alrededores. Por ahora, asumiremos que el trabajo realizado por el sistema es mecánico. El trabajo mecánico se logra mediante la expansión de un sistema contra una presión, y está dado por (ecuación 72):

$$dW_{mec} = p dV \quad (72)$$

donde p es la presión y dV el cambio de volumen. Cuando hablemos de la termodinámica de la pila de combustible, consideraremos el trabajo eléctrico realizado por un sistema. Por ahora, sin embargo, ignoramos el trabajo eléctrico. Considerando solo el trabajo mecánico, podemos reescribir la expresión para el cambio de energía interna de un sistema como (ecuación 73):

$$dU = dQ - p dV \quad (73)$$

La segunda ley de la termodinámica introduce el concepto de entropía. Se determina la entropía por el número de posibles microestados accesibles a un sistema o, en otras palabras, por el número de formas posibles de configurar un sistema. Por esta razón, la entropía puede ser considerada como una medida del desorden del sistema, ya que una entropía creciente indica un número creciente de formas de configurar un sistema. Para un sistema aislado (el caso más simple):

$$S = k \log \Omega \quad (74)$$

donde S es la entropía total del sistema, k es la constante de Boltzmann y Ω denota el número de posibles microestados accesibles para el sistema.

A diferencia de la energía interna, el trabajo y el calor no son propiedades de la materia ni de ningún sistema (por ejemplo, sustancia o cuerpo). Representan energía en tránsito, en otras palabras, energía que se transfiere entre sustancias o cuerpos. En el caso del trabajo, esta transferencia de energía se logra mediante la aplicación de una fuerza sobre una distancia. El calor, por otro lado, se transfiere entre sustancias siempre que tengan diferentes energías térmicas, que se manifiesta por las diferencias en sus temperaturas. Debido a las repercusiones de la segunda ley, el trabajo podemos catalogarlo como la forma de energía más noble; es el donante universal. La energía, en forma trabajo, se puede convertir en cualquier otra forma de energía al 100% de eficiencia teórica. En contraste, el calor es la forma de energía más innoble; es el aceptador universal. Alguna forma de energía puede eventualmente ser 100% disipada al medio ambiente como calor, pero el calor nunca se puede convertir al 100% en formas de energía más nobles, como el trabajo. La nobleza del trabajo versus el calor ilustra una de las diferencias centrales entre las pilas de combustible y motores de combustión. Un motor de combustión quema combustible para producir calor y luego convierte parte de este calor en trabajo. Porque primero convierte la energía en calor, el motor de combustión destruye parte del potencial de trabajo del combustible. Esta desafortunada destrucción del potencial de trabajo se denomina cuello de botella térmico. Debido a que

una pila de combustible realiza un by-pass a este paso de calor, evita el cuello de botella térmico.

Excepto para sistemas extremadamente simples como el de este ejemplo, es imposible calcular la entropía exactamente. En cambio, la entropía de un sistema generalmente se infiere en función de cómo hace que la transferencia el calor cambie la entropía del sistema. Para una transferencia reversible de calor a presión constante, la entropía de un sistema cambiará a medida que (ecuación 75):

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (75)$$

donde dS es el cambio de entropía en el sistema asociado con una transferencia reversible de calor (dQ_{rev}) a una temperatura constante (T). En otras palabras, proporcionar energía, incluido el calor, en un sistema hace que su entropía aumente. Esencialmente, al proporcionar energía adicional para el sistema, le permitimos acceder a microestados adicionales, lo que hace que su entropía aumente. Para una transferencia irreversible de calor, el aumento de entropía será aún mayor que el que marca la ecuación (75). Esta es una declaración clave de la segunda ley de la termodinámica. La forma más conocida de la segunda ley reconoce que la entropía de un sistema y su entorno deben aumentar o al menos permanecer cero para cualquier proceso (ecuación 76):

$$dS_{universo} \geq 0 \quad (76)$$

Esta desigualdad, cuando se combina con la primera ley de la termodinámica, nos permite separar termodinámicamente procesos espontáneos de procesos no espontáneos.

Con base en las leyes primera y segunda de la termodinámica, podemos escribir reglas para especificar cómo se puede transferir energía de una forma a otra. Estas reglas se llaman potenciales termodinámicos. Un potencial termodinámico es la energía interna de un sistema. Podemos combinar los resultados de la primera y la segunda ley de la termodinámica (ecuaciones 71 y 75) para llegar a una ecuación (77) de la energía interna basada sobre la variación de dos variables independientes, entropía S y volumen V :

$$dU = TdS - pdV \quad (77)$$

de donde se deduce que $U = U(S, V)$. También podemos derivar las siguientes relaciones útiles, que muestran cómo las variables dependientes T y p están relacionadas con variaciones en las variables independientes (S y V) (ecuaciones 78 y 79):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = T \quad (78)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p \quad (79)$$

Desafortunadamente, S y V no son fácilmente medibles en la mayoría de los experimentos. No hay como un medidor de entropía). Por lo tanto, se necesita un nuevo potencial termodinámico equivalente a U pero dependiendo de cantidades que se miden más fácilmente que S y V . La temperatura T y la presión p entran en esta categoría. Afortunadamente, hay una manera matemática simple de lograr esta conversión usando una transformación de Legendre. Un paso a paso

La transformación de U comienza definiendo un nuevo potencial termodinámico $G(T, p)$ de la siguiente manera (ecuación 80):

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

$$G = U - \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V S - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V \quad (80)$$

Como conocemos el valor de las derivadas parciales obtenemos la relación (81):

$$G = U - TS + pV \quad (81)$$

Esta función de estado se llama función de Gibbs, energía de Gibbs o energía libre de Gibbs. Se demuestra que G es de hecho una función de la temperatura y la presión. La variación de G (matemáticamente dG) da por tanto como resultado (ecuación 82):

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (82)$$

Introduciendo la relación que conocemos de (75) se obtiene la relación (83):

$$dG = -SdT + Vdp \quad (83)$$

Entonces, la energía libre de Gibbs no es más que una descripción termodinámica de un sistema. que depende de T y p en lugar de S y V . Recordando que U es una función de S y V , si queremos obtener un potencial termodinámico que sea función de S y p , sólo necesitamos transformar U con respecto a V . Operando de manera análoga como en la ecuación (80), definimos un nuevo potencial termodinámico H mediante la relación (84):

$$H = U - \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S V \quad (84)$$

De nuevo a través de la relación (79) se obtiene la relación (85):

$$H = U + pV \quad (85)$$

H es la entalpía y a través de su diferenciación podemos ver que depende de S y p (ecuación 86):

$$dH = dU + pdV + Vdp \quad (86)$$

Introduciendo de nuevo la relación (75) obtenemos la relación (87):

$$dH = TdS + Vdp \quad (87)$$

Hasta ahora, hemos definido tres potenciales termodinámicos: $U(S, V)$, $H(S, p)$ y $G(T, p)$. La definición de un cuarto y último potencial termodinámico que depende de la temperatura y el volumen, $F(T, V)$ (ecuación 88), completa las relaciones termodinámicas de un sistema en equilibrio:

$$F = U - TS \quad (88)$$

Este potencial termodinámico F es la función de trabajo, función de Helmholtz, energía de Helmholtz o energía libre de Helmholtz, y partiendo de ella es fácil demostrar la relación (89):

$$dF = -SdT - pdV \quad (89)$$

A las expresiones dadas por (75), (83), (86) y (89) para un sistema cerrado, procesos reversibles y sólo trabajo $p - V$ son las llamadas ecuaciones de Gibbs.

En la figura 89 se proporciona un resumen de estos cuatro potenciales termodinámicos. Este diagrama mnemónico, sugerido originalmente por Schroeder, puede ayudarlo a realizar un seguimiento de las relaciones entre los potenciales termodinámicos. En términos generales, los cuatro potenciales están definidos como sigue:

- Energía Interna (U). La energía necesaria para crear un sistema en ausencia de cambios en temperatura o volumen.

- Entalpía (H). La energía necesaria para crear un sistema más el trabajo necesario para hacer el espacio para él (desde cero volumen).
- Energía libre de Helmholtz (F). La energía necesaria para crear un sistema menos la energía que se puede obtener del entorno del sistema debido a la transferencia de calor espontánea (a temperatura constante).
- Energía libre de Gibbs (G). La energía necesaria para crear un sistema y dejar espacio para él menos la energía que se puede obtener del medio ambiente debido a la transferencia de calor. En otras palabras, G representa el coste neto de energía para un sistema creado a una temperatura ambiental constante T , desde un volumen inicial insignificante después de sustraer lo que entorno suministra automáticamente.

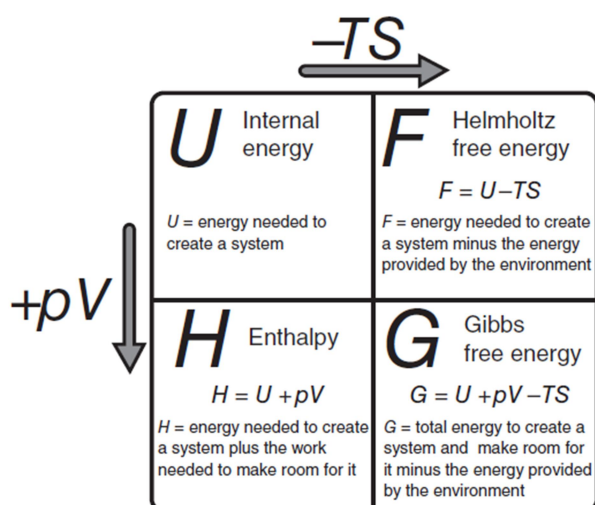


Figura 89 - Resumen de los cuatro potenciales termodinámicos. Se relacionan entre sí por las compensaciones del término "energía del medio ambiente" TS y el término "trabajo de expansión" pV [11].

Debido a que la mayoría de las cantidades termodinámicas dependen de la temperatura y la presión, es conveniente hacer referencia a todo a un conjunto estándar de condiciones. Este conjunto de condiciones se llama el estado estándar. Hay dos tipos comunes de condiciones estándar:

- El estado estándar termodinámico describe el conjunto estándar de condiciones bajo las cuales normalmente se dan valores de referencia de cantidades termodinámicas. Las condiciones del estado estándar especifican que todas las especies de reactivos y productos están presentes en su forma pura, las formas más estables en la actividad de la unidad. Las condiciones del estado estándar se designan con un superíndice cero. Es importante destacar que no hay una temperatura estándar en la definición de las condiciones del estado estándar termodinámico. Sin embargo, dado que la mayoría de las tablas enumeran cantidades termodinámicas de estado estándar a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($298,15\text{ K}$), esta temperatura suele estar implícita. A temperaturas distintas de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, a veces es necesario aplicar correcciones debidas a la temperatura a los valores obtenidos a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, aunque con frecuencia se obvia que estos valores cambian solo ligeramente con la temperatura y, por lo tanto, este problema se puede ignorar para temperaturas alejadas de los $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, sin embargo, esta aproximación no debe hacerse cuando trabajamos con celdas de combustible. Cabe señalar que ΔG

cambia mucho más fuertemente con la temperatura y, por lo tanto, los valores de ΔG siempre deben ajustarse por temperatura utilizando al menos una dependencia lineal.

- La temperatura y presión estándar, o STP, es la condición estándar más típicamente asociada con los cálculos de la ley de los gases. Las condiciones STP se toman como la temperatura ambiente (298,15 K) y la presión atmosférica. La presión de estado estándar se define en realidad como $1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$. La presión atmosférica se toma como $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$. Estas leves diferencias generalmente se ignoran.

Con frecuencia utilizamos el término reversible cuando hablamos de la termodinámica de las celdas de combustible. Reversible implica equilibrio. Un voltaje de una celda de combustible reversible es el voltaje producido por una pila de combustible en equilibrio termodinámico. Un proceso es termodinámicamente reversible cuando una inversión infinitesimal en la fuerza impulsora hace que cambie de dirección; de modo que el sistema siempre está en equilibrio. Las ecuaciones relacionadas con los voltajes de las celdas de combustible reversibles solo se aplican a las condiciones de equilibrio. Tan pronto como se extrae corriente de una celda de combustible, se pierde el equilibrio y las ecuaciones relacionadas con los voltajes de las celdas de combustible reversibles ya no pueden ser aplicadas. Para distinguir entre los voltajes de pila de combustible reversible y no reversible usaremos los símbolos E y V , donde E representa un voltaje de la celda de combustible reversible (termodinámicamente calculado) y V representa un voltaje operacional (no reversible) de la celda de combustible.

Ahora que hemos revisado la termodinámica general, ahora lo que haremos será aplicar este conocimiento termodinámico sobre las pilas de combustible. El objetivo de una pila de combustible es extraer la energía interna de un combustible y convertirla en formas más útiles de energía. ¿Cuál es la cantidad máxima de energía que podemos extraer de un combustible? Eso depende de si extraemos energía del combustible en forma de calor o trabajo. Como veremos, la energía térmica máxima que se puede extraer de un combustible es dada por la entalpía de reacción del combustible (para un proceso de presión constante).

Partiendo de la ecuación (87) y aplicándola a un proceso a presión constante ($dp = 0$) obtenemos la relación :

$$dH = TdS \quad (90)$$

Aquí, dH es lo mismo que el calor transferido (dQ) en un proceso reversible. Por esta razón, se puede pensar en la entalpía como una medida del potencial calorífico de un sistema en condiciones de presión constante. En otras palabras, para una reacción a presión constante, el cambio de entalpía expresa la cantidad de calor que podría generar la reacción. ¿De dónde se origina este calor?. Expresando dH en términos de dU a presión constante proporciona la respuesta (ecuación 91):

$$dH = TdS = dU + dW \quad (91)$$

De esta expresión, vemos que el calor desprendido por una reacción se debe a cambios en la energía interna del sistema, después de tener en cuenta cualquier energía que se destina al trabajo. El cambio de energía interna en el sistema se debe en gran parte a la reconfiguración de los enlaces químicos. La quema de hidrógeno libera calor debido a reconfiguraciones de enlaces moleculares. El agua de producto descansa en un estado de energía interna más bajo que los reactivos iniciales de hidrógeno y oxígeno. Después de contabilizar la energía que va hacia el trabajo, el resto de la diferencia de energía interna se transforma en calor durante la reacción. El cambio de entalpía asociado con una reacción de combustión se llama calor de combustión. El nombre calor

de combustión indica el estrecho vínculo entre el potencial de entalpía y calor de las reacciones químicas a presión constante. De manera más general, el cambio de entalpía asociada con cualquier reacción química se llama entalpía de reacción o calor de reacción. Usamos para este cambio el término más general de entalpía de reacción ΔH_{rxn} o entalpía molar de reacción $\Delta \hat{h}_{rxn}$.

Dado que las entalpías de reacción están asociadas principalmente con la reconfiguración de enlaces químicos durante una reacción, se pueden calcular considerando las diferencias de entalpía de enlace entre los reactivos y los productos. Los cálculos de entalpía de enlace son algo incómodos y solo dan aproximaciones rudimentarias. Por lo tanto, los valores de entalpía de reacción se calculan normalmente calculando la diferencias de entalpía de formación entre los reactivos y los productos. Una entalpía molar de formación de estado estándar o normal $\Delta \hat{h}_f^0(i)$ indica cuánta entalpía se requiere para formar 1 mol de la especie química i en condiciones STP a partir de las especies de referencia. Para una reacción general $0 \rightarrow \sum_i \nu_i A_i$, donde ν_i es el coeficiente estequiométrico de la sustancia i (negativo si es reactivo y positivo si es producto) en la reacción, el cambio de entalpía molar normal de reacción se calcula mediante (92):

$$\Delta \hat{h}_{rxn}^0 = \sum_i \nu_i \Delta \hat{h}_f^0(i) \quad (92)$$

Durante una reacción química el cambio Δn_i en el número de moles de cada sustancia i es proporcional a su coeficiente estequiométrico ν_i donde la constante de proporcionalidad es igual para todas las especies. Esta constante de proporcionalidad se denomina avance o extensión de la reacción. Para la reacción química general que experimenta una cantidad definida de reacción la variación en moles de la especie i se calcula mediante la ecuación (93):

$$\Delta n_i = n_i - n_{i,0} = \nu_i \xi \quad (93)$$

siendo $n_{i,0}$ el número de moles de la sustancia i presentes al inicio de la reacción. ξ mide cuanta reacción ha ocurrido.

Por lo tanto, la entalpía de reacción se calcula a partir de la diferencia entre las entalpías molares ponderadas de formación de reactivos y productos. Hay que tener en cuenta que los cambios de entalpía (como todos cambios de energía) se calculan en forma de estado final menos estado inicial, o en otras palabras, productos menos reactivos. Se puede escribir una expresión análoga a la ecuación (92) para la entropía de estado estándar de una reacción, $\Delta \hat{s}_{rxn}^0$, utilizando valores de entropía estándar \hat{s}^0 para las especies que participan en la reacción.

La cantidad de energía térmica que una sustancia puede absorber cambia con la temperatura. Por lo cual la entalpía de formación de una sustancia también cambia con la temperatura. La variación de la entalpía con la temperatura se describe por la capacidad calorífica de una sustancia (ecuación 94):

$$\Delta \hat{h}_f = \Delta \hat{h}_f^0 + \int_{T_0}^T c_p(T) dT \quad (94)$$

donde $\Delta \hat{h}_f$ es la entalpía de formación de la sustancia a una temperatura T , $\Delta \hat{h}_f^0$ es la entalpía de formación de referencia a la temperatura $T_0 = 298.15 \text{ K}$, y $c_p(T)$ es la capacidad calorífica molar a presión constante que por sí misma suele ser función de la temperatura. Si se producen cambios de fase a lo largo de la ruta entre T_0 y T , se debe

tener especial cuidado para asegurarse de que también se incluyan los cambios de entalpía asociados con estos cambios de fase.

De manera similar, la entropía de una sustancia también varía con la temperatura. De nuevo, esta variación se describe por la capacidad calorífica de la sustancia (ecuación 95):

$$\hat{s} = \hat{s}^0 + \int_{T_0}^T \frac{c_p(T)}{T} dT \quad (95)$$

Mediante las ecuaciones (92), (94) y (95) podemos calcular $\Delta\hat{h}_{rxn}$ y $\Delta\hat{s}_{rxn}$ para cualquier reacción a cualquier temperatura siempre que los datos termodinámicos básicos ($\Delta\hat{h}_f^0$, \hat{s}^0 , c_p) estén disponibles, cosa que ocurre para muchas especies químicas relevantes para el estudio de las celdas de combustible. Dado que los efectos de la capacidad calorífica son generalmente menores, suelen asumirse valores de $\Delta\hat{h}_f^0$ y \hat{s}^0 como independientes de la temperatura, simplificando así los cálculos.

En un mundo perfecto, podríamos aprovechar toda la entalpía liberada por una reacción química para hacer un trabajo útil. Desafortunadamente, la termodinámica nos dice que esto no es posible. Solo una parte de la energía generada por una reacción química puede convertirse en trabajo útil mediante sistemas electroquímicos (es decir, pilas de combustible), la energía libre de Gibbs da la cantidad máxima de energía disponible para realizar trabajo eléctrico. La energía libre de Gibbs puede considerarse la energía neta necesaria para crear un sistema y hacer un espacio para él menos la energía recibida del medio ambiente debido a la transferencia de calor espontánea. Por tanto, G representa la energía que tengo que transferir para crear el sistema (el medio ambiente también transfiere algo de energía a través del calor, pero G resta esta contribución.) Si G representa la energía neta que se tuvo que transferir para crear el sistema, entonces G también debería representar la energía máxima que podría recuperar hacia afuera del sistema. En otras palabras, la energía libre de Gibbs representa la energía potencial explotable, o potencial de trabajo, del sistema.

Dado que la energía libre de Gibbs es la clave del potencial de trabajo de una reacción, es necesario para calcular los valores de $\Delta\hat{g}_{rxn}$ como calculamos los valores de $\Delta\hat{h}_{rxn}$ y $\Delta\hat{s}_{rxn}$. De hecho, podemos calcular los valores de $\Delta\hat{g}_{rxn}$ directamente de los valores de $\Delta\hat{h}_{rxn}$ y $\Delta\hat{s}_{rxn}$. Recordando cómo se define G , es evidente que G ya contiene H , ya que $G = U + PV - TS$ y $H = U + PV$. Por lo tanto, se puede definir la energía libre de Gibbs mediante la relación (96):

$$G = H - TS \quad (96)$$

Diferenciando esta expresión obtenemos la relación (97):

$$dG = dH - TdS - SdT \quad (97)$$

Manteniendo la temperatura constante (proceso isotérmico, $dT = 0$) y escribiendo esta relación en términos de cantidades molares se obtiene la ecuación (98):

$$\Delta\hat{g} = \Delta\hat{h} - T\Delta\hat{s} \quad (98)$$

Por lo tanto, para una reacción isotérmica, podemos calcular $\Delta\hat{g}$ en términos de $\Delta\hat{h}$ y $\Delta\hat{s}$. El supuesto de reacción isotérmica significa que la temperatura es constante durante la reacción. Sin embargo es importante darse cuenta de que todavía podemos usar la ecuación (98) para calcular los valores de $\Delta\hat{g}$ a diferentes temperaturas de reacción.

Ahora que sabemos cómo calcular $\Delta\hat{g}$, podemos determinar el potencial de trabajo de una celda de combustible. Para las pilas de combustible, estamos específicamente

interesados en trabajos eléctricos. Intentaremos ver la cantidad máxima de trabajo eléctrico que podemos extraer de una reacción de pila de combustible. Recordando que habíamos obtenido la expresión (82) para el cambio en la energía libre de Gibbs e introduciendo en ella la expresión (77) pero ampliando o teniendo en cuenta el trabajo eléctrico además del mecánico se obtienen las relaciones (99 y 100):

$$dU = TdS - dW = TdS - (pdV + dW_{elec}) \quad (99)$$

$$dG = -SdT + Vdp - dW_{elec} \quad (100)$$

Para un proceso a temperatura constante ($dT = 0$) y a presión constante ($dp = 0$) nos quedaría la relación (101):

$$dG = -dW_{elec} \quad (101)$$

Así, el máximo trabajo eléctrico que puede realizar un sistema en un proceso a temperatura constante y a presión constante viene dado por el negativo de la diferencia del cambio de energía libre de Gibbs para el proceso. Para una reacción que usa cantidades molares, esta ecuación se puede escribir mediante la ecuación (102):

$$W_{elec} = -\Delta\hat{g}_{rxn} \quad (102)$$

Nuevamente, debemos decir que el supuesto de temperatura constante y presión constante que se usa aquí no es tan restrictivo como parece. La única limitación es que la temperatura y la presión no varíen durante el proceso de reacción. Dado que las pilas de combustible suelen funcionar a temperatura y presión constantes, esta suposición es razonable. Es importante darse cuenta de que la expresión derivada anteriormente es válida para diferentes valores de temperatura y presión siempre que estos valores no cambien durante la reacción. Podríamos aplicar esta ecuación para $T = 200\text{ K}$ y $p = 1\text{ atm}$, o igualmente podría ser válida para $T = 400\text{ K}$ y $p = 5\text{ atm}$. Más tarde, lo que haremos será examinar cómo tales cambios en temperatura y presión (pensando en ellos como cambios en las condiciones de funcionamiento de un estado fijo a un nuevo estado fijo) afectan al máximo trabajo disponible de la pila de combustible.

Además de determinar la cantidad máxima de trabajo eléctrico que se puede extraer de una reacción, la energía libre de Gibbs también es útil para determinar la espontaneidad de una reacción. Obviamente, si ΔG es cero, entonces no se puede extraer ningún trabajo eléctrico de una reacción. Peor aún, si ΔG es mayor que cero, entonces se debe realizar trabajo sobre el sistema para que ocurra la reacción. Por tanto, el signo de ΔG indica si una reacción es espontánea o no:

- $\Delta G > 0$ la reacción es no espontánea (energéticamente desfavorable), es espontánea en la dirección contraria.
- $\Delta G = 0$ la reacción se encuentra en equilibrio, no hay un cambio neto.
- $\Delta G < 0$ la reacción es espontánea en la dirección en la que se ha escrito la ecuación química (energéticamente favorable).

Para predecir el signo de ΔG necesitamos determinar tanto ΔH como ΔS . Un valor negativo de ΔH (una reacción exotérmica) y un valor positivo de ΔS (una reacción que produce un aumento en los microestados del sistema) tienden a hacer negativo el valor de ΔG , aunque la temperatura también tiene influencia en la dirección de una reacción espontánea. Las cuatro posibilidades para esta relación son:

- Si tanto ΔH como ΔS son positivos, entonces ΔG será negativo sólo cuando el término $T\Delta S$ sea mayor en magnitud que ΔH . Esta condición se cumple cuando T es grande.
- Si ΔH es positivo y ΔS es negativo, entonces ΔG siempre será positivo, independientemente de la temperatura.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

- Si ΔH es negativo y ΔS es positivo, entonces ΔG siempre será negativo, sin importar la temperatura.
- Si ΔH es negativo y ΔS es negativo, entonces ΔG será negativo sólo cuando $T\Delta S$ sea más pequeño en magnitud que ΔH . Esta condición se cumple cuando T es pequeña.

Las temperaturas que hacen que ΔG sea negativo en el primero y el último casos dependen de los valores específicos de ΔH y de ΔS del sistema.

Una reacción espontánea es energéticamente favorable, pero la espontaneidad no garantiza que una reacción ocurrirá, ni indica qué tan rápido ocurrirá una reacción. Muchas de las reacciones espontáneas no ocurren porque están impedidas por barreras cinéticas. La velocidad a la que se puede producir electricidad a partir de una pila de combustible es limitada por varios fenómenos cinéticos. Antes de pasar a la cinética, sin embargo, se debe comprender cómo la capacidad de trabajo eléctrico de una pila de combustible se traduce en un voltaje de pila.

El potencial de un sistema para realizar trabajo eléctrico se mide por el voltaje (también llamado potencial eléctrico). El trabajo eléctrico realizado al mover una carga Q , medida en culombios, a través de una diferencia de potencial eléctrico E en voltios está dado por la ecuación (103):

$$W_{elec} = EQ \quad (103)$$

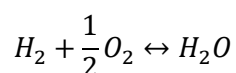
Si se supone que la carga es transportada por electrones, entonces la podemos determinar mediante la ecuación (104):

$$Q = nF \quad (104)$$

donde n es el número de moles de electrones transferidos y F es la constante de Faraday. Combinando las ecuaciones (103) y (104), producen la relación (105):

$$\Delta\hat{g} = -nFE \quad (105)$$

Por tanto, la energía libre de Gibbs establece la magnitud del voltaje reversible para una reacción electroquímica. En una celda de combustible hidrógeno-oxígeno la reacción



tiene un cambio en la energía libre de Gibbs de -237 KJ/mol . El voltaje reversible generado por una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno bajo las condiciones de estado estándar es:

$$E^0 = -\frac{\Delta\hat{g}_{rxn}^0}{nF} = \frac{-237000 \frac{J}{mol}}{\left(2 \text{ mol} \frac{e^-}{mol \text{ de reactivo}}\right) \left(96,485 \frac{C}{mol}\right)} = +1,229 \text{ V}$$

donde E^0 es el voltaje reversible de estado estándar y $\Delta\hat{g}_{rxn}^0$ es el cambio de la energía libre en estado estándar de la reacción.

Al estudiar las pilas de combustible u otros sistemas electroquímicos, nos encontraremos con frecuencia expresiones que contienen la cantidad nF . Esta cantidad es nuestro puente desde el mundo de la termodinámica (donde hablamos de moles de especies químicas) al mundo de la electroquímica (donde hablamos de corriente y voltaje). De hecho, la cantidad nF expresa uno de los aspectos más fundamentales de la electroquímica: la transferencia cuantizada de electrones, en forma de corriente eléctrica, entre especies químicas que reaccionan. En cualquier reacción electroquímica, existe una correspondencia entera entre los moles de las especies químicas que reaccionan y

los moles de electrones transferidos. Por ejemplo, en la reacción de celda de combustible hidrógeno-oxígeno, se transfieren 2 moles de electrones por cada mol de gas H_2 que reacciona. En este caso, $n = 2$. Para convertir esta cantidad molar de electrones en una cantidad de carga, debemos multiplicar n por el número de Avogadro ($N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ electrones/mol}$) para obtener el número de electrones y luego multiplicar por la carga por electrón ($q = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C/electrón}$) para obtener la carga total. Así tenemos la relación (106),

$$Q = nN_Aq = nF \quad (106)$$

La constante de Faraday es realmente la cantidad $N_A \times q$:

$$F = N_Aq = \left(6.022 \times 10^{23} \frac{\text{electrones}}{\text{mol}}\right) \times \left(1.60 \times 10^{-19} \frac{\text{C}}{\text{electrón}}\right) = 96485 \text{ C/mol}$$

Curiosamente, el hecho de que la constante de Faraday sea un número grande tiene importantes repercusiones. Como F es grande, con un poco de química se produce mucha electricidad. Esta relación es uno de los factores que hacen que las pilas de combustible sean tecnológicamente viables. En condiciones STP, la termodinámica dicta que el voltaje más alto que se puede obtener de una celda de combustible $H_2 - O_2$ es de 1,23 V. La química de la celda de combustible condiciona el voltaje reversible de celda. Al elegir una química de celda de combustible diferente, podríamos establecer un voltaje de celda reversible diferente. Sin embargo, la mayoría de las reacciones de celda de combustible factibles tienen voltajes de celda reversibles en el rango de 0.8–1.5 V. Para obtener 10 V de las pilas de combustible, generalmente tienen que apilarse juntas varias celdas en serie.

Aunque podemos calcular el voltaje de la celda usando la ecuación (105), los potenciales de la celda de muchas reacciones ya han sido calculados y recogidos en tablas de potenciales de electrodo estándar. A menudo es más fácil determinar voltajes reversibles usando estos potenciales de electrodo obtenidos de las tablas. Las tablas de potenciales de electrodo estándar comparan los voltajes reversibles de estado estándar de varias semirreacciones electroquímicas relativas a la reacción de reducción del hidrógeno. En estas tablas, el potencial de estado estándar de la reacción de reducción de hidrógeno se define como cero, facilitando así la comparación de otras reacciones.

Para encontrar el voltaje de estado estándar producido por un sistema electroquímico completo, simplemente se suman todos los potenciales en el circuito (ecuación 107):

$$E_{\text{celda}}^0 = \sum E_{\text{semirreacciones}}^0 \quad (107)$$

Una reacción electroquímica completa generalmente consta de dos semirreacciones, una semirreacción y una semirreacción de oxidación. Sin embargo, las tablas de potenciales de electrodos enumeran todas las reacciones como reacciones de reducción. Para un conjunto de semirreacciones acopladas, ¿cómo sabemos qué reacción procederá espontáneamente como la semirreacción de reducción y qué reacción procederá como semirreacción de oxidación? La respuesta se encuentra comparando el tamaño de los potenciales de los electrodos para las reacciones. Debido a que los potenciales de electrodo realmente representan energías libres, un aumento del potencial indica un aumento de la fuerza de la reacción. Para un par combinado de semirreacciones electroquímicas, la reacción con el potencial de electrodo mayor ocurrirá en la forma en que está escrita, mientras que la reacción con el potencial de electrodo más pequeño ocurrirá en sentido opuesto a como está escrita.

Los voltajes reversibles de las pilas de combustible en estado estándar (valores E^0) sólo son útiles en condiciones de estado estándar (temperatura ambiente, presión

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

atmosférica, actividades unitarias de todas las especies). Las celdas de combustible operan con frecuencia en condiciones que varían mucho del estado estándar, por ejemplo, las celdas de combustible de alta temperatura operan a 700-1000 °C, las celdas de combustible utilizadas en automoción operan muy frecuentemente bajo 3-5 atm de presión, y casi todas las celdas de combustible hacen frente a variaciones en la concentración (y por lo tanto actividad) de las especies reactivas.

En las siguientes secciones, definiremos sistemáticamente cómo son los voltajes reversibles de las pilas de combustible afectados por las desviaciones del estado estándar. Primero, se explorará la influencia de la temperatura en el voltaje reversible de la pila de combustible y luego la influencia de la presión. Finalmente, se delinearán las contribuciones de las actividades de las especies (concentraciones), lo que resultará en la formulación de la ecuación de Nernst. Al final, lo que tendremos son herramientas termodinámicas para predecir el voltaje reversible de una pila de combustible bajo cualquier conjunto arbitrario de condiciones.

Para comprender cómo varía el voltaje reversible con la temperatura, debemos volver a nuestra expresión diferencial original para la energía libre de Gibbs (83), de la cual podemos deducir la relación (108):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (108)$$

que para las cantidades molares de reacción da la relación (109):

$$\left(\frac{\partial(\Delta \hat{g})}{\partial T}\right)_p = -\Delta \hat{s} \quad (109)$$

que combinándola con la ecuación que anteriormente hemos demostrado para la energía libre de Gibbs en relación con el voltaje reversible de celda (105) nos permite expresar cómo el voltaje reversible de celda varía con la temperatura (ecuación 110):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta \hat{s}}{nF} \quad (110)$$

Definiendo E_T como el voltaje de celda reversible a una temperatura arbitraria T . A presión constante, E_T se puede calcular mediante la ecuación (111):

$$E_T = E^0 + \frac{\Delta \hat{s}}{nF}(T - T_0) \quad (111)$$

Generalmente, asumimos que $\Delta \hat{s}$ es independiente de la temperatura. Si se requiere más exactitud para el valor de E_T , se puede calcular teniendo en cuenta la dependencia de la entropía con la temperatura utilizando la ecuación (95), mediante la integración de la capacidad calorífica molar entre ambas temperaturas. Como indica la relación (111), si $\Delta \hat{s}$ para una reacción química es positivo, entonces E_T aumentará con la temperatura. Si $\Delta \hat{s}$ es negativo, E_T disminuirá con la temperatura. Para la mayoría de las reacciones implicadas en las celdas de combustible $\Delta \hat{s}$ es negativo; por lo tanto, los voltajes reversibles de las celdas de combustible tienden a disminuir con el aumento de la temperatura. La variación de temperatura para la oxidación electroquímica para un número de combustibles diferentes se muestra en la figura 90.

Al igual que los efectos de la temperatura, los efectos de la presión sobre el voltaje de la celda también se pueden calcular comenzando con la expresión diferencial de la energía libre de Gibbs (83), de la que deducimos ahora la relación (112):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (112)$$

que escrita para las cantidades molares de reacción se obtiene la relación (113):

$$\left(\frac{\partial(\Delta\hat{g})}{\partial p}\right)_T = -\Delta\hat{v} \quad (113)$$

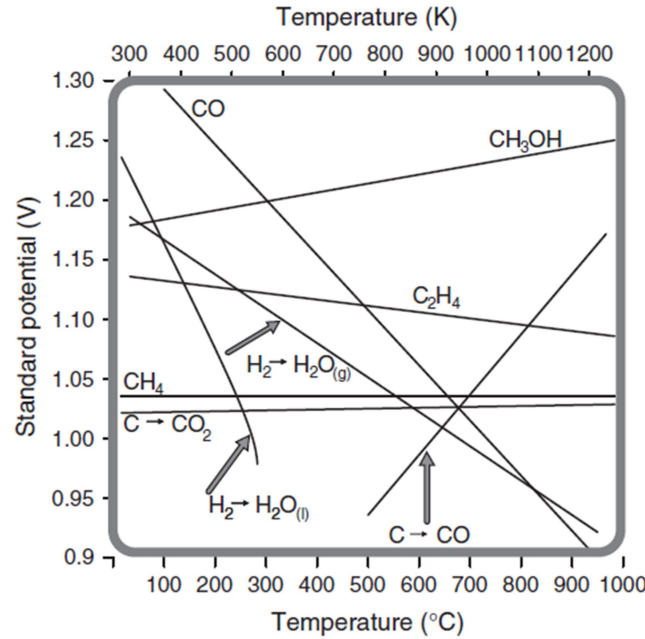


Figura 90 - Voltaje reversible E_T frente a la temperatura para la oxidación electroquímica de varios combustibles [11].

Procediendo del mismo modo que en caso anterior, por combinación con la ecuación (105) nos permite expresar como el voltaje reversible varía con la presión (ecuación 114):

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta n_g RT}{nFp} \quad (114)$$

donde Δn_g representa el cambio en el número total de moles de gas tras la reacción. Si n_p es el número de moles de gas de los productos y n_r es el número de moles de gas de los reactivos, entonces $\Delta n_g = n_p - n_r$. La presión, como la temperatura, resulta tener un efecto mínimo sobre el voltaje reversible, presurizando una celda de combustible $H_2 - O_2$ a 3 atm en la alimentación del H_2 y a 5 atm en la alimentación del O_2 se consigue incrementar el voltaje reversible en solo 15 mV [11].

Para comprender cómo varía el voltaje reversible con la concentración, debemos introducir el concepto de potencial químico. U, F, H y G son cantidades extensivas y por lo tanto dependen del tamaño o la cantidad de átomos en el sistema. En nuestras valoraciones iniciales de estos potenciales termodinámicos, sin embargo, esta dependencia explícita de la composición no fue tenida en cuenta. Inicialmente, definimos cada potencial termodinámico utilizando solo dos variables. Para adaptarse a la dependencia termodinámica del número de átomos en un sistema, debemos añadir explícitamente n_i (el número de átomos o moléculas de especie i) como tercera variable.

Por lo tanto, los cuatro potenciales termodinámicos realmente dependen de tres variables independientes como $U = U(S, V, n_i)$, $G = G(T, p, n_i)$, $H = H(S, p, n_i)$, y $F = F(T, V, n_i)$. La cantidad que describe cómo U , F , H y G dependen de n_i se llama potencial químico, que mide cómo la energía libre de Gibbs de un sistema cambia a medida que cambia la composición química del sistema. En un sistema (abierto o cerrado) en equilibrio térmico y mecánico con trabajo p-V solamente se tiene la expresión (115).

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad (115)$$

donde el potencial químico de la especie i en la fase α se define mediante la relación (116):

$$\mu_i^{\alpha} = \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial n_i^{\alpha}} \right)_{T, p, n_j \neq n_i} \quad (116)$$

Cada especie química en el sistema tiene asociado un potencial químico μ_i^{α} que expresa cuanto cambia la energía libre de Gibbs en el sistema para un incremento infinitesimal de la cantidad de la especie i mientras la temperatura, presión y cantidades de todas las otras especies químicas presentes en el sistema permanecen constantes. Cuando cambiamos las cantidades (concentraciones) de sustancias químicas o especies en una celda de combustible, estamos cambiando la energía libre del sistema. Este cambio en la energía libre cambia a su vez el voltaje reversible de la pila de combustible. Entender el potencial químico es clave para comprender cómo los cambios en la concentración afectan el voltaje reversible. Esta expresión para dG se cumple durante una reacción química irreversible o el transporte de materia entre fases. El potencial químico tiene una dependencia logarítmica de la concentración (número por volumen) o de la actividad (concentración normalizada) de la especie i en un sistema (relación 117):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) \quad (117)$$

donde μ_i^0 es el potencial químico de referencia de la especie i en las condiciones normales o de estado estándar y a_i es la actividad de la especie i . La actividad de una especie depende de su naturaleza química:

- Para un gas ideal, $a_i = p_i/p_0$, donde p_i es la presión parcial del gas y p_0 es la presión de estado estándar (1 atm).
- Para un gas no ideal, $a_i = \gamma(p_i/p_0)$, donde γ es un coeficiente de actividad que describe la desviación de la idealidad ($0 < \gamma_i < 1$).
- Para una solución diluida (ideal), $a_i = c_i/c_0$, donde c_i es la concentración molar de la especie y c_0 es la concentración en estado estándar ($1 M = 1 \text{ mol/L}$).
- Para soluciones no ideales, $a_i = \gamma(c_i/c_0)$. Nuevamente, usamos γ para describir las desviaciones de la idealidad ($0 < \gamma < 1$).
- Para componentes puros, $a_i = 1$. Por ejemplo, la actividad del oro en un trozo de oro puro es 1. La actividad del platino en un electrodo de platino es 1. La actividad del agua líquida generalmente se toma como 1.
- Para electrones en metales $a_i = 1$.

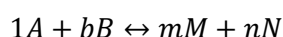
Esta dependencia logarítmica puede entenderse en base al impacto relativo de agregar átomos cuando un sistema es pequeño en comparación de cuando un sistema es grande. Cuando un sistema termodinámico es muy pequeño, es decir, el número de especies en el sistema es bajo, agregar o restar algunas partículas tendrá un gran impacto en la actividad y de la misma forma del potencial químico. Por el contrario, si el número de especies en el sistema es muy grande, un pequeño cambio en el número de especies no tendrá un gran impacto sobre la actividad o el potencial químico. En otras

palabras, la magnitud del cambio en el potencial químico depende de cuántos átomos o moléculas de especies están presentes. Esta sensibilidad de tamaño es capturada por la forma matemática del potencial químico, que incorpora la dependencia de la composición dentro de un logaritmo. El concepto de potencial químico necesita expandirse aún más cuando se trata de partículas cargadas. Las partículas cargadas son sensible no solo a la composición química sino también a los campos eléctricos. En esta situación, podemos expandir formalmente el concepto de potencial químico a potencial electroquímico agregando el potencial electrostático de las partículas cargadas al potencial químico. En su definición más básica, el potencial electroquímico representa el trabajo requerido para ensamblar 1 mol de iones de algún estado estándar y llevarlo a una concentración química y potencial eléctrico definidos.

Combinando las ecuaciones (116) y (117) es posible calcular los cambios en la energía libre de Gibbs para un sistema de i especies químicas mediante la expresión (118):

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = \sum_i (\mu_i^0 + RT \ln(a_i)) dn_i \quad (118)$$

Considerando una reacción química arbitraria que tiene lugar sobre una base molar para la especie A en la forma:



donde A y B son los reactivos, M y N son los productos y $1, b, m$ y n representan el número de moles de A, B, M y N , respectivamente. Sobre una base molar para la especie A, $\Delta\hat{g}$ para esta reacción puede calcularse a partir de los potenciales químicos de las diversas especies que participan en la reacción (asumiendo una sola fase) (ecuación 119):

$$\Delta\hat{g} = (m\mu_M^0 + n\mu_N^0) - (\mu_A^0 + b\mu_B^0) + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (119)$$

Reconociendo que los términos de potencial químico de estado estándar agrupados representan el cambio de energía libre molar de estado estándar para la reacción, $\Delta\hat{g}^0$, la ecuación puede ser simplificada a una forma final (120):

$$\Delta\hat{g} = \Delta\hat{g}^0 + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (120)$$

Esta ecuación, llamada isoterma de Van't Hoff, pone de relieve cómo cambia la energía libre de Gibbs de un sistema en función de las actividades (lecturas de concentraciones o presiones de gas) de las especies, de los reactivos y de los productos. Del desarrollo anterior y expresado por la ecuación (105) sabemos que la energía libre de Gibbs y el voltaje reversible de la celda están relacionados, luego podemos obtener por la combinación de las ecuaciones (105) y (120) cómo el voltaje de la celda reversible varía en función de la actividad química mediante la expresión (121):

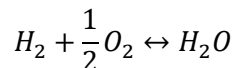
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_A^1 a_B^b} \quad (121)$$

Para un sistema con un número arbitrario de especies, productos y reactivos, esta ecuación toma la forma general (122):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{productos}^{v_i}}{\prod a_{reactivos}^{v_i}} \quad (122)$$

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Este importante resultado se conoce como ecuación de Nernst. La ecuación de Nernst describe cómo los voltajes reversibles de las celdas electroquímicas varían en función de la concentración de especies, presión, etc. Esta ecuación es la pieza central de la termodinámica de las pilas de combustible. Como ejemplo de la utilidad de esta ecuación, la aplicaremos a la conocida reacción de la celda de combustible hidrógeno-oxígeno:



Escribiendo la ecuación de Nernst para esta reacción obtenemos la relación (123):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \quad (123)$$

Siguiendo las pautas marcadas anteriormente para las actividades sustituimos las actividades de los gases de hidrógeno y oxígeno por sus presiones parciales sin unidad ($a_{H_2} = p_{H_2}$, $a_{O_2} = p_{O_2}$). Si la pila de combustible se opera por debajo de los 100 °C para que se produzca agua líquida, estableceremos la actividad del agua en la unidad ($a_{H_2O} = 1$). Esto da lugar a la ecuación (124):

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}} \quad (124)$$

A partir de esta ecuación (124), es evidente que presurizar la celda de combustible para aumentar las presiones parciales del gas reactivo aumentará el voltaje reversible. Sin embargo, debido a que los términos de presión aparecen dentro de un logaritmo natural, las mejoras de voltaje son leves. Por ejemplo, si operamos una celda de combustible de H_2 - O_2 a temperatura ambiente con 3 atm de H_2 puro y 5 atm de aire, la termodinámica predice un voltaje reversible de celda de 1.254 V.

$$E = 1.229 - \frac{(8.314)(298.15)}{2 \times 96485} \ln \frac{1}{(3)(5 \times 0.21)^{1/2}} = 1.254 \text{ V}$$

Esto no es un gran aumento teniendo en cuenta todo el trabajo adicional de presurizar la pila de celdas de combustible. Desde una perspectiva termodinámica, no vale la pena; sin embargo, como veremos posteriormente, pueden existir razones cinéticas para presurizar una celda de combustible. Por el contrario, ¿qué indica la ecuación de Nernst sobre el funcionamiento a baja presión?. Quizás nos preocupe que casi todas las pilas de combustible funcionen con aire en lugar de con oxígeno puro. El aire solamente contiene alrededor de un 21% de oxígeno, por lo que a 1 atm, la presión parcial de oxígeno en el aire es de sólo 0,21 atm. ¿En qué medida afecta esto al voltaje reversible de una celda de combustible de H_2 - O_2 a temperatura ambiente?.

$$E = 1.229 - \frac{(8.314)(298.15)}{2 \times 96485} \ln \frac{1}{(1)(1 \times 0.21)^{1/2}} = 1.219 \text{ V}$$

El funcionamiento con aire reduce el voltaje reversible en solo 10 mV. Nuevamente, los factores cinéticos pueden introducir factores más perjudiciales para las operaciones con el aire. Sin embargo, en cuanto a la termodinámica se refiere, el funcionamiento con aire no es un problema.

La ecuación de Nernst explica los mismos efectos de la presión que se discutieron anteriormente. Se puede utilizar la ecuación (114) o la ecuación (122) para determinar cómo varía el voltaje reversible con la presión. La ecuación de Nernst le permite calcular los efectos del voltaje directamente en términos las presiones de los reactivos y de los productos, mientras que la ecuación (114) requiere el cambio de volumen para la

reacción (que tendrá que expresar en términos de presiones de gas utilizando la ley de los gases ideales). La ecuación de Nernst es generalmente más conveniente. Aunque la temperatura entra en la ecuación de Nernst como variable, esta ecuación no explica completamente cómo varía el voltaje reversible con la temperatura. A una temperatura arbitraria debe ser modificada mediante la ecuación (125):

$$E = E_T - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{productos}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactivos}}^{v_i}} \quad (125)$$

donde E_T está dada por la ecuación (111), de modo que la expresión completa que describe cómo varía el voltaje reversible de la celda con la temperatura, la presión y la actividad se pueden escribir como (ecuación 126):

$$E = E^0 + \frac{\Delta \hat{s}}{nF} (T - T_0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{productos}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactivos}}^{v_i}} \quad (126)$$

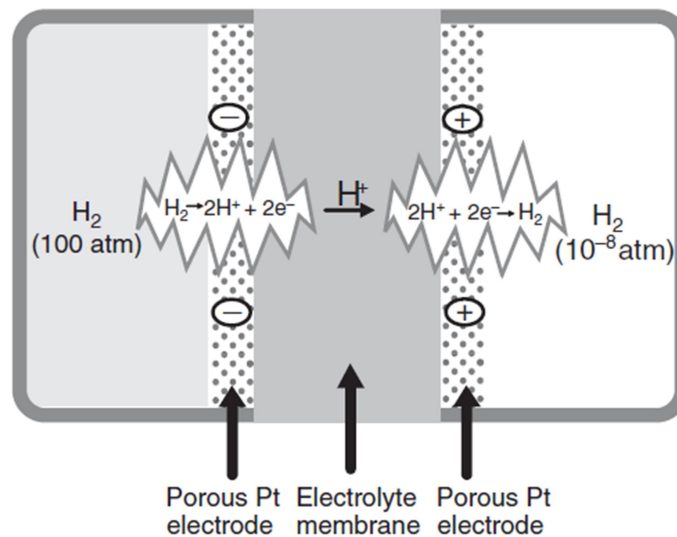


Figura 91 – Celda de concentración de hidrógeno [11].

El curioso fenómeno de las celdas de concentración destaca alguna de las más fascinantes implicaciones de la ecuación de Nernst. En una celda de concentración, las mismas especies químicas están presentes en ambos electrodos pero a diferentes concentraciones. Sorprendentemente, tal celda desarrolla un voltaje porque la concentración (actividad) de la especie química es diferente en un electrodo frente al otro electrodo. Si se considera la celda de concentración de hidrógeno que se muestra en la figura 91, que consta de un compartimento de combustible de hidrógeno presurizado y otro compartimento de evacuación a una presión ultrabaja de vacío separados por un compuesto con estructura de membrana de platino-electrolito-platino. Esta pila de combustible de hidrógeno no contiene oxígeno para reaccionar con el hidrógeno, sin embargo, seguirá produciendo un voltaje significativo. Por lo tanto, incluso se podría usar esta celda de combustible en el espacio exterior, donde el oxígeno no está disponible. El voltaje termodinámico producido por la celda está relacionado con la concentración de hidrógeno en el compartimento de combustible en relación con el compartimento de vacío. Por ejemplo, si el compartimento de combustible de hidrógeno está presurizado a 100 atm y el compartimento de vacío se evacua a 10^{-8} atm (presumiblemente lo que

queda será principalmente H_2), entonces este dispositivo exhibirá un voltaje determinado por la ecuación de Nernst:

$$E = 0 - \frac{(8.314)(298.15)}{2 \times 96485} \ln \frac{10^{-8}}{100} = 0.296 \text{ V}$$

A temperatura ambiente, podemos extraer casi 0.3 V simplemente aprovechando una diferencia en la concentración del hidrógeno. ¿Cómo es esto posible? Se desarrolla un voltaje porque el potencial químico del hidrógeno en un lado de la membrana es dramáticamente diferente del potencial químico del hidrógeno en el otro lado de la membrana. Impulsado por el gradiente del potencial químico, algo del hidrógeno en el compartimiento de combustible se descompone en el electrodo del catalizador de platino a protones y electrones. Los protones fluyen a través del electrolito al compartimiento de vacío, donde reaccionan con electrones en el segundo electrodo catalizador de platino para reproducir gas hidrógeno. Si los dos electrodos de platino no están conectados, muy rápidamente el exceso de electrones se acumulará en el lado del combustible, mientras que los electrones se agotarán en el lado del vacío, creando un gradiente de potencial eléctrico. Este gradiente de potencial eléctrico retarda el movimiento adicional de hidrógeno desde el compartimiento de combustible al compartimiento del vacío. El equilibrio se establece cuando este gradiente del potencial eléctrico se acumula lo suficiente para equilibrar exactamente el gradiente del potencial químico. (Esto es muy similar al voltaje incorporado que se produce en las uniones p-n de los semiconductores). La diferencia de potencial creada por las muy diferentes concentraciones de hidrógeno en los dos electrodos se compensa con el desarrollo de un potencial eléctrico, que es igual pero opuesto en magnitud. El concepto de potenciales químicos y eléctricos que se compensan entre sí para mantener el equilibrio termodinámico se resume en una cantidad llamada potencial electroquímico (relación 127):

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + z_i F \phi_i \quad (127)$$

donde $\tilde{\mu}_i$ es el potencial electroquímico de la especie i , μ_i es el potencial químico de la especie i , z_i es el número de carga de la especie i , F es la constante de Faraday, y ϕ_i es el potencial eléctrico experimentado por la especie i . En el equilibrio, el cambio neto en el potencial electroquímico de las especies que participan en el sistema debe ser cero; en otras palabras, los potenciales químico y eléctrico se compensan entre sí. Para una reacción (ecuaciones 128 y 129):

$$\left(\sum_i v_i \tilde{\mu}_i \right)_{\text{productos}} - \left(\sum_i v_i \tilde{\mu}_i \right)_{\text{reactivos}} = 0 \quad (128)$$

$$\left(\sum_i v_i \mu_i \right)_{\text{productos}} - \left(\sum_i v_i \mu_i \right)_{\text{reactivos}} = -z_i F \phi_i \quad (129)$$

Llevando a cabo procedimientos análogos mediante el potencial químico se puede derivar la ecuación de Nernst a partir del potencial electroquímico (relación 130):

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + z_i F \phi_i = 0 \quad (130)$$

La forma para volver a derivar la ecuación de Nernst es escribir el cambio en el potencial para que los reactivos se conviertan en productos al tiempo que se incluye el cambio en potencial electroquímico para los electrones a medida que se mueven del ánodo al cátodo. Resolviendo la diferencia del potencial eléctrico de los electrones en el cátodo frente al ánodo ($\Delta\phi_{e^-}$) da el potencial de celda E . Si n moles de electrones se mueven desde el ánodo al cátodo por mol de reacción química, entonces obtenemos la ecuación (131):

$$\Delta\phi_{e^-} = E = -\frac{\Delta\hat{g}^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{\text{productos}}^{v_i}}{\prod a_{\text{reactivos}}^{v_i}} \quad (131)$$

la cual conduce a la ecuación (122).

Sobre la base de esta discusión de las celdas de concentración, debería verse que es posible pensar en una celda de combustible H_2 - O_2 simplemente como una celda de concentración de hidrógeno. El oxígeno se utiliza en el cátodo simplemente como una forma conveniente de atar químicamente al hidrógeno. El gas O_2 mantiene la concentración del cátodo de hidrógeno a niveles efectivos extremadamente bajos, lo que permite una significativa producción de tensión termodinámica.

En resumen, hemos utilizado la termodinámica clásica para predecir cómo los cambios de temperatura, presión y la composición química afectan a los voltajes reversibles de las celdas de combustible. Por cierto, estas relaciones son igualmente aplicables a todos los sistemas electroquímicos, no solo a celdas de combustible. La ecuación de Nernst tiene en cuenta los efectos de la presión sobre el voltaje reversible de la celda pero no tiene en cuenta completamente los efectos de la temperatura. Es importante destacar que solo las especies electroquímicamente activas aparecen en la ecuación de Nernst (por ejemplo, O_2 , H_2 y H_2O para una pila de combustible de hidrógeno-oxígeno). Las actividades o presiones parciales de especies no reactivas, inertes o diluyentes (como N_2 en el aire) no deben incluirse. Estas ecuaciones nos dan la capacidad de predecir el voltaje reversible de una celda de combustible bajo un conjunto arbitrario de condiciones [11].

3.3.10. Eficiencia de las celdas de combustible.

Para cualquier dispositivo de conversión de energía, la eficiencia es un parámetro de gran importancia. Aspectos indispensables para una discusión de la eficiencia son los conceptos de eficiencia ideal (o reversible) y eficiencia real (o práctica). Aunque se puede tener la tentación de pensar que la eficiencia ideal de una pila de combustible debe ser del 100%, esto no es cierto. Así como la termodinámica nos dice que el trabajo eléctrico disponible de una pila de combustible está limitada por ΔG , la eficiencia ideal de una pila de combustible también está limitada por ΔG . Una pila de combustible real debe ser siempre menos eficiente que una pila de combustible ideal porque las pilas de combustible reales incurrir en pérdidas irreversibles no ideales durante la operación.

Definimos la eficiencia, ε , de un proceso de conversión como la cantidad de energía útil que puede extraerse del proceso en relación con la energía total en la evolución o desarrollo de ese proceso (ecuación 132):

$$\varepsilon = \frac{\text{energía útil}}{\text{energía total}} \quad (132)$$

Si lo que hacemos es extraer trabajo de una reacción química, la eficiencia es (ecuación 133):

$$\varepsilon = \frac{\text{trabajo}}{\Delta\hat{h}} \quad (133)$$

Para una pila de combustible, la cantidad máxima de energía disponible para hacer el trabajo está dada por la energía libre de Gibbs. Por tanto, la eficiencia reversible de una pila de combustible se puede escribir mediante la relación (134):

$$\varepsilon_{\text{térmica,fc}} = \frac{\Delta\hat{g}}{\Delta\hat{h}} \quad (134)$$

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

A temperatura y presión ambiente, la celda de combustible H_2-O_2 tiene una $\Delta\hat{g}^0 = -237.17 \text{ kJ/mol}$ y una $\Delta\hat{h}_{HHV}^0 = -285,83 \text{ kJ/mol}$. Esto produce una eficiencia relativa al poder calorífico superior reversible del 83% para la celda de combustible H_2-O_2 en condiciones STP.

$$\varepsilon_{\text{térmica},fc} = \frac{-237.17 \text{ kJ/mol}}{-285,83 \text{ kJ/mol}} = 0.83$$

A diferencia de una pila de combustible, la máxima eficiencia teórica de una máquina térmica se describe mediante el ciclo de Carnot. Esta eficiencia puede derivarse de la termodinámica clásica, de manera que puede calcularse (ecuación 135) como:

$$\varepsilon_{\text{Carnot}} = \frac{T_s - T_i}{T_s} \quad (135)$$

En esta expresión, T_s es la temperatura máxima de la máquina térmica y T_i es la temperatura de rechazo de la máquina térmica. Para una máquina térmica que funciona a 400°C (673 K) y rechaza el calor a 50°C (323 K), la eficiencia reversible es del 52%. De la ecuación de Carnot, es evidente que la eficiencia reversible de una máquina térmica mejora a medida que aumenta la temperatura de funcionamiento. En contraste, la eficiencia reversible de una pila de combustible tiende a disminuir a medida que aumenta la temperatura de funcionamiento. En la figura 92 se compara la eficiencia respecto al poder calorífico superior reversible de una celda de combustible H_2-O_2 con la eficiencia reversible de una máquina térmica en función de la temperatura. Las celdas de combustible tienen una ventaja de eficiencia termodinámica significativa a baja temperatura pero pierden esta ventaja a temperaturas más altas. El cambio de la pendiente de la curva de eficiencia de la celda de combustible en 100°C surge de la diferencia de entropía entre el agua líquida y el vapor de agua. El análisis de la figura 92 donde se comparan las eficiencias da lugar a que se tenga en cuenta los siguientes tres puntos importantes:

- 1) Aunque la información que se muestra en la figura 92 sugiere que las temperaturas de funcionamiento más bajas de las celdas de combustible son mejores, las pérdidas de voltaje son casi siempre menores a temperaturas más altas. En la práctica, por lo tanto, los voltajes de funcionamiento de la pila de combustible suelen ser más altos a temperaturas más altas.
- 2) Cualquier energía en el combustible que no se convierte en electricidad en la celda de combustible aparece como calor residual (como con cualquier máquina térmica). El calor residual de las celdas de alta temperatura es más útil que el de las celdas de baja temperatura.
- 3) Al contrario de las declaraciones que suelen hacer sus partidarios, las pilas de combustible no siempre tienen un límite de eficiencia más alto que las máquinas térmicas.

La disminución de la máxima eficiencia posible con la temperatura asociada con la pila de combustible de hidrógeno no ocurre exactamente de la misma manera con otros tipos de pilas de combustible. Como se mencionó anteriormente, la eficiencia real de una pila de combustible siempre debe ser menor que la eficiencia termodinámica reversible. Las dos razones principales son:

- 1) Pérdidas en el voltaje.
- 2) Pérdidas en la utilización del combustible.

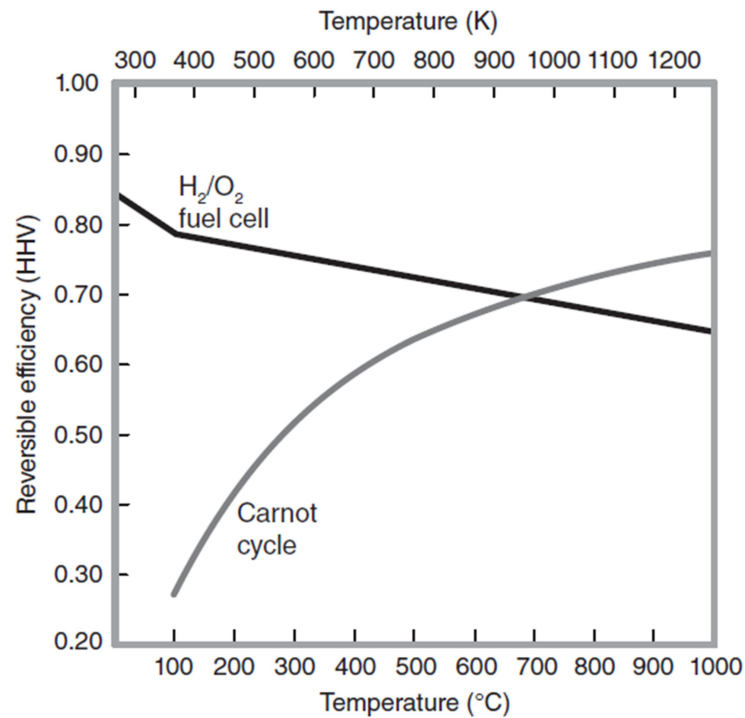


Figura 92 – Eficiencia reversible (PCS) de la celda de combustible H_2-O_2 en comparación con la eficiencia reversible de las máquinas térmicas (ciclo de Carnot, temperatura del foco frío 273,15 K) [11].

La eficiencia real de una celda de combustible, ε_{real} , puede ser calculada como (ecuación 136):

$$\varepsilon_{real} = \varepsilon_{térmica} \times \varepsilon_{voltaje} \times \varepsilon_{combustible} \quad (136)$$

donde $\varepsilon_{térmica}$ es la eficiencia termodinámica reversible de la pila de combustible, $\varepsilon_{voltaje}$ es la eficiencia debida a las pérdidas de voltaje de la celda de combustible, y $\varepsilon_{combustible}$ es la eficiencia de utilización de combustible de la celda de combustible. Cada uno de estos términos se analiza brevemente:

- La eficiencia termodinámica reversible, $\varepsilon_{térmica}$, refleja cómo, incluso en condiciones ideales, no toda la entalpía contenida en el combustible se puede aprovechar para realizar un trabajo útil.
- La eficiencia de voltaje de la pila de combustible, $\varepsilon_{voltaje}$, incorpora las pérdidas debidas a efectos cinéticos irreversibles en la pila de combustible. La eficiencia de voltaje de una celda de combustible es la relación entre el voltaje de funcionamiento real de la celda de combustible (V) y el valor del voltaje reversible termodinámicamente de la pila de combustible (E) (ecuación 137):

$$\varepsilon_{voltaje} = \frac{V}{E} \quad (137)$$

Hay que tener en cuenta que el voltaje de funcionamiento de una pila de combustible depende de la corriente extraída de la pila de combustible, como lo indica su curva $i - V$. Por lo tanto, $\varepsilon_{voltaje}$ cambiará dependiendo de la corriente extraída de la celda. Cuanto mayor sea la carga actual, menor será la eficiencia de voltaje. Por lo tanto, las pilas de combustible son más eficientes con poca carga. Esto está en contraste directo a los motores de combustión, que generalmente son más eficientes a plena carga.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

- La eficiencia en la utilización del combustible, $\varepsilon_{combustible}$, explica el hecho de que no todo el combustible proporcionado a una pila de combustible participará en la reacción electroquímica. Algo del combustible puede sufrir reacciones secundarias que no producen energía eléctrica. Parte del combustible simplemente fluye a través de la pila de combustible sin reaccionar nunca. La eficiencia en la utilización de combustible, entonces, es la relación entre el combustible utilizado por la celda para generar corriente eléctrica y el total del combustible proporcionado a la pila de combustible. Si i es la corriente generada por la pila de combustible (A) y $v_{combustible}$ es la velocidad a la que se suministra el combustible a la celda de combustible (mol/s), podemos calcular $\varepsilon_{combustible}$ mediante la expresión (138):

$$\varepsilon_{combustible} = \frac{i/(nF)}{v_{combustible}} \quad (138)$$

Si se suministra una sobredosificación de combustible a una celda de combustible, se desperdiciará, como se refleja en $\varepsilon_{combustible}$. Las pilas de combustible suelen funcionar en condiciones de caudal constante o en condiciones de estequiometría constante. En la condición de caudal constante, una cantidad constante de combustible es suministrada a la celda independientemente de la cantidad que realmente necesita a la densidad de corriente particular. Normalmente, se proporciona suficiente combustible para asegurar que la celda no se quede sin combustible a la máxima densidad de corriente. Sin embargo, esto significa que cantidades significativas de combustible se desperdiciarán cuando la celda de combustible esté funcionando a densidades de corriente más bajas. Mucho más a menudo, el suministro de combustible a una pila de combustible se ajusta de acuerdo con la corriente para que la pila de combustible siempre reciba un poco más de combustible del que necesita en cualquier carga. Las pilas de combustible que funcionan de esta manera están en estequiometría constante. Por ejemplo, una celda de combustible alimentada con 1,5 veces más de combustible del que se necesitaría para una utilización del combustible del 100% operaría con un factor estequiométrico λ para esta pila de combustible de 1.5. Para las pilas de combustible que funcionan en condiciones estequiométricas, la utilización de combustible es independiente de la corriente, y podemos escribir la eficiencia de utilización de combustible introduciendo las relaciones descritas en (139):

$$\varepsilon_{combustible} = \frac{1}{\lambda} \quad \text{donde} \quad \lambda = \frac{v_{combustible}}{(i/nF)} \quad (139)$$

Combinando los efectos termodinámicos, las pérdidas cinéticas irreversibles y las pérdidas en la utilización del combustible podemos escribir la eficiencia práctica de una celda de combustible real mediante la ecuación (140):

$$\varepsilon_{real} = \left(\frac{\Delta \hat{g}}{\Delta \hat{h}_{HHV}} \right) \left(\frac{V}{E} \right) \left(\frac{i/(nF)}{v_{combustible}} \right) \quad (140)$$

Para una celda de combustible que opera bajo unas condiciones estequiométricas constantes, esta ecuación se simplifica a la siguiente ecuación (141):

$$\varepsilon_{real} = \left(\frac{\Delta \hat{g}}{\Delta \hat{h}_{HHV}} \right) \left(\frac{V}{E} \right) \left(\frac{1}{\lambda} \right) \quad (141)$$

Como se ilustra en la figura 93, el funcionamiento en unas condiciones de estequiometría constante frente a una condición de caudal constante tiene repercusiones significativas en la eficiencia de la pila de combustible. Bajo condiciones de

estequiometría constante, la curva de eficiencia de la pila de combustible sigue la forma de la curva $j-V$ de la celda de combustible (debido a que el caudal de combustible se ajusta constantemente para la corriente de la celda) y, por lo tanto, la eficiencia es máxima a baja densidad de corriente. En contraste, bajo unas condiciones de flujo constante, la eficiencia es más baja a baja densidad de corriente porque la mayor parte de combustible se desperdicia. En general, entonces, la operación bajo estequiometría constante se prefiere en la mayoría de las circunstancias, pero esto requiere un esquema de control del sistema para que el caudal de combustible pueda ser ajustado continuamente para que coincida con la corriente de la pila de combustible.

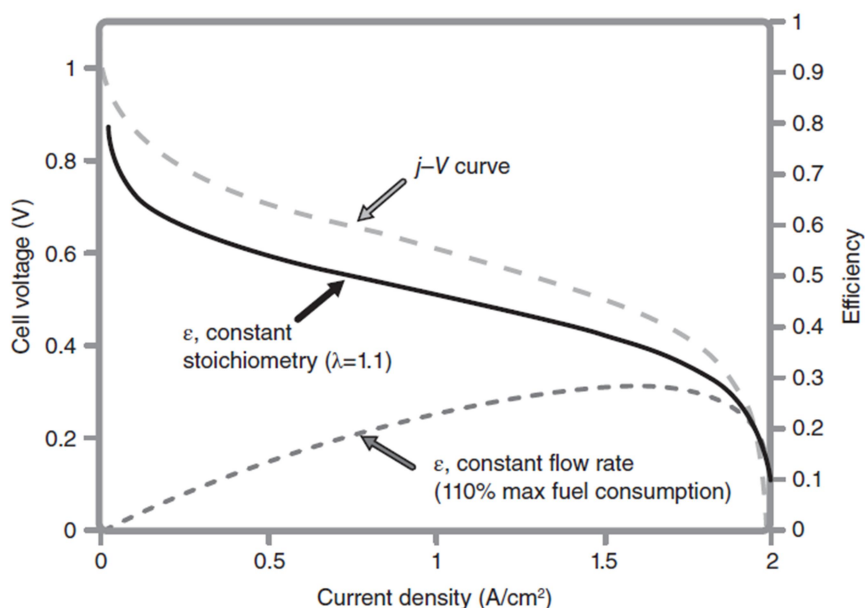


Figura 93 - Eficiencia de la pila de combustible en condiciones de estequiometría constante frente a condiciones de caudal constante [11].

La eficiencia de las pilas de combustible es un tema que ha generado mucha confusión en la literatura. Además de las pérdidas que se originan en la pila de celdas de combustible, existen otras pérdidas del sistema o ineficiencias externas a tener en cuenta. Estas incluyen pérdidas eléctricas en comprimir el hidrógeno y el aire entrantes y convertir la CC de bajo voltaje salida a CA de alto voltaje. El efecto total es una reducción significativa en la eficiencia del sistema en general. Finalmente, si las pilas de combustible se van a utilizar para propulsar vehículos eléctricos, por ejemplo, también existen las ineficiencias en los motores eléctricos y la transmisión a considerar.

3.3.11. Balance de materia y balance térmico en celdas de combustible.

Una celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía, no un dispositivo de creación de energía (la creación de energía violaría la primera ley de la termodinámica). Una pila de combustible convierte la energía química en energía eléctrica (con un inevitable calor residual, gobernada, como hemos visto, por la entropía y la segunda ley de la termodinámica). Una pila de combustible de hidrógeno, por ejemplo, consume hidrógeno y oxígeno para generar agua, calor y electricidad. Aunque el hidrógeno y el oxígeno se consumen durante el funcionamiento, el agua, el calor y la electricidad se producen en consecuencia en cantidades proporcionales tales que las leyes de conservación de la energía y la masa son mantenidas. Es importante poder

tener en cuenta las cantidades exactas de combustible, oxidante, agua, calor y electricidad que entran y/o salen de una celda de combustible. Afortunadamente, esta contabilización del balance térmico y de masa se puede realizar directamente aplicando las leyes de conservación de masa y de energía. De la ecuación (106), la velocidad de consumo de reactivo, $v(\text{mol/s})$, en una celda de combustible está relacionada con la corriente, i , vía ecuación (142):

$$i = \frac{Q}{s} = nFv \quad (142)$$

Si conocemos la entalpía del combustible reactivo, $\Delta\hat{h} \text{ (J/mol)}$, la velocidad de entrada de energía, $P_{\text{entrada}}(\text{J/s})$ en la celda de combustible está dada por la ecuación (143):

$$P_{\text{entrada}} = |\Delta\hat{h}|v = P_h + P_e = P_h + V \times i \quad (143)$$

donde $P_h(\text{J/s})$, $P_e(\text{J/s})$, $V(\text{V})$, e $i(\text{A})$ representan la velocidad de producción de calor, la potencia eléctrica de salida, el voltaje de funcionamiento y la corriente de funcionamiento de la pila de combustible, respectivamente. La ecuación (143) es una ecuación de balance de energía simple, pero importante, que describe cómo la energía del combustible de entrada en una celda de combustible se convierte en una mezcla de energía eléctrica y calor. Combinando las ecuaciones (142) y (143), tenemos la relación (144):

$$P_h = P_{\text{entrada}} - P_e = |\Delta\hat{h}|v - V \times i = \left(\frac{\lambda |\Delta\hat{h}|}{nF} - V \right) \times i = (\lambda E^H - V) \times i \quad (144)$$

donde λ es el factor de estequiometría, que como decíamos describe cuánto combustible se entrega a la celda de combustible en comparación con la cantidad estequiométrica requerida para la operación en la corriente i ($\lambda = nFv/i$). De esta ecuación (144), podemos determinar cuánto calor genera una celda de combustible cuando produce electricidad a un determinado voltaje V y corriente i . El término $E^H = \frac{|\Delta\hat{h}|}{nF}$ en la ecuación (144) se conoce como el voltaje termoneutral. E^H representa un voltaje ideal calculado a partir de la entalpía de reacción, de manera similar a cómo el voltaje ideal reversible de una celda de combustible se calcula a partir de la energía de reacción libre de Gibbs. Aunque E^H no tiene ningún significado físico directo en una pila de combustible, es extremadamente útil para calcular la magnitud de la liberación de calor de una celda de combustible. La diferencia entre la entrada de entalpía de reacción en la celda de combustible y la energía eléctrica a la salida de la pila de combustible debe disiparse en forma de calor. Al convertir el término de la entalpía de reacción en un voltaje hipotético, esta pérdida de calor se puede representar esquemáticamente en la curva $j-V$ de la pila de combustible como se muestra en la figura 94.

Como ejemplo, para una celda de combustible de hidrógeno en condiciones STP, podemos calcular:

$$E^H = \frac{|\Delta\hat{h}|}{nF} = \frac{286000 \text{ J/mol}}{2 \times 96485 \text{ C/mol}} = 1.48 \text{ V}$$

Si esta celda de combustible está funcionando a $0,7 \text{ V}$ y 10 A en condiciones STP con una utilización de combustible del 100% ($\lambda = 1$), genera 7 W de potencia eléctrica ($P_e = 0,7 \text{ V} \times 10 \text{ A} = 7 \text{ W}$) y $7,8 \text{ W}$ de calor ($P_h = (1,48 \text{ V} - 0,7 \text{ V}) \times 10 \text{ A} = 7,8 \text{ W}$). Como en el caso de muchas pilas de combustible prácticas, esta pila de combustible genera más calor que energía. Debido a que la generación de calor en las pilas de combustible es significativa, la eliminación de este calor casi siempre debe diseñarse en sistemas de pila de combustible. El calor se puede eliminar de una celda de combustible

mediante (1) flujo de refrigerante a través de la pila de combustible, (2) calentamiento de combustible y oxidante sin usar que sale de la pila de combustible, y/o (3) por conducción de calor o radiación de la pila de combustible al medio ambiente.

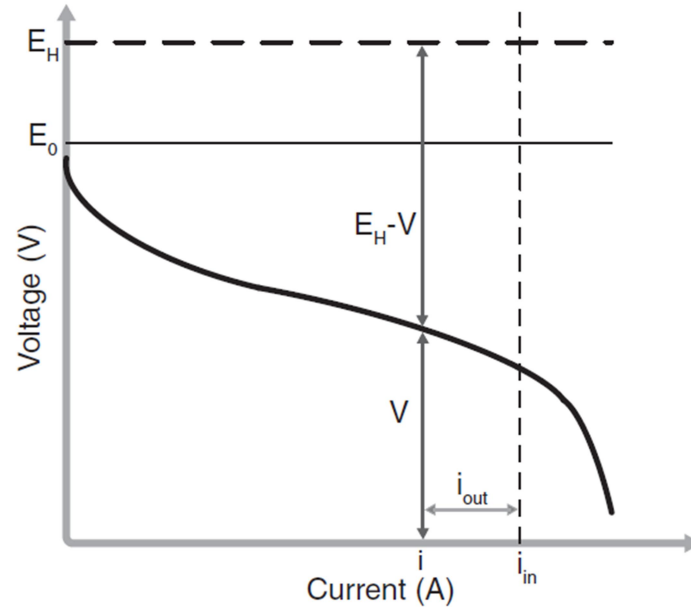


Figura 94 – Balance térmico en una celda de combustible [11].

La mayoría de las pilas de combustible reciben más combustible y oxidante del que consumen. Un exceso de combustible y oxidante se proporciona a la celda porque los efectos de agotamiento dentro de una celda de combustible pueden degradar el rendimiento o incluso dañar permanentemente las estructuras de las pilas de combustible. Los reactivos no utilizados simplemente salen de la celda de combustible, llevando parte del calor de la celda de combustible con ellos. Para una especie dada, en general el balance de masa (ecuación 145) requiere que la cantidad que sale de la celda de combustible sea igual a la cantidad que ingresa a la celda de combustible más o menos cualquier cantidad que se produzca/consuma dentro de la celda de combustible.

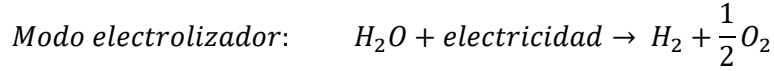
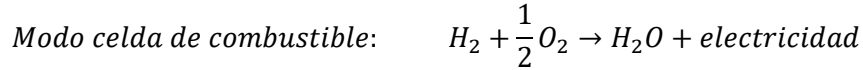
$$\dot{n}_{salida} = \dot{n}_{entrada} \pm \frac{i}{nF} \quad (145)$$

Donde \dot{n}_{salida} y $\dot{n}_{entrada}$ representa el flujo molar de la salida y de la entrada de una especie, respectivamente y el término $\frac{i}{nF}$ tiene en cuenta la producción/consumo de esa especie dentro de la celda de combustible; el signo negativo se aplica si la especie se consume en la celda de combustible, mientras que el signo positivo se aplica si la especie se produce dentro de la celda de combustible [11].

3.3.12. Termodinámica de las celdas de combustible reversibles.

Ciertas pilas de combustible pueden diseñarse para funcionar en dirección de avance o de forma reversible. En otras palabras, pueden operar bajo el modo de pila de combustible, convirtiendo hidrógeno y oxígeno en agua y electricidad, o bajo el modo electrolizador, convirtiendo agua y electricidad en hidrógeno y oxígeno. Los dos modos se contrastan a continuación:

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.



Una pila de combustible que puede funcionar en ambas direcciones se conoce como pila de combustible reversible. Bajo el modo de electrólisis, la eficiencia se calcula como la energía química (entalpía) del combustible producido por el sistema dividido por la energía eléctrica suministrada al sistema. Por lo tanto, el límite máximo ideal (termodinámico) para la eficiencia del electrolizador viene dado por la ecuación (146):

$$\eta_{\text{térmico,electrolizador}} = \frac{\Delta \hat{h}}{\Delta \hat{g}} \quad (146)$$

Para la electrólisis del agua a temperatura y presión ambiente, tenemos $\Delta \hat{g}^0 = 237.17 \text{ kJ/mol}$ y $\Delta \hat{h}_{HHV}^0 = 286 \text{ kJ/mol}$, respectivamente (estos son simplemente el reverso de los valores para el modo de funcionamiento de pila de combustible). Esto implica una eficiencia reversible respecto al poder calorífico superior del 120% para la electrólisis del agua en condiciones STP.

$$\eta_{\text{térmico,electrolizador}} = \frac{\Delta \hat{h}}{\Delta \hat{g}} = \frac{286}{237.17} = 1.2$$

¿Cómo es posible que la eficiencia termodinámica ideal para la electrólisis del agua sea mayor que el 100%? La respuesta viene de la dirección del flujo de calor entrópico irreversible bajo el modo de electrolizador en comparación con el modo de pila de combustible (es decir, el término $T\Delta s$). En funcionamiento como pila de combustible de H_2-O_2 , la cantidad de electricidad producida (dada por Δg) es menor que la cantidad de energía química suministrada (dada por Δh) debido a las irreversibles pérdidas entrópicas de calor al medio ambiente (cuantificadas por $T\Delta s$). Sin embargo, en el modo electrolizador, la situación se invierte. La cantidad de electricidad requerida para la electrólisis (dada por Δg) es menor que la cantidad de energía química producida (dada por Δh) debido a las contribuciones de calor entrópico irreversible del ambiente (cuantificado por $T\Delta s$). Por lo tanto, la electrólisis tiene el potencial de lograr una eficiencia superior al 100% según nuestra definición de eficiencia porque el calor del ambiente se utiliza en el proceso de división del agua en hidrógeno. Esto se puede cuantificar (ecuación 147) si sustituimos la relación $\Delta g = \Delta h - T\Delta s$ en la ecuación (146):

$$\eta_{\text{térmico,electrolizador}} = \frac{\Delta \hat{h}}{\Delta \hat{g}} = \frac{\Delta \hat{h}}{\Delta \hat{h} - T\Delta \hat{s}} \quad (147)$$

Cabe señalar que la eficiencia termodinámica $> 100\%$ para la electrólisis del agua no viola los principios termodinámicos. En una pila de combustible reversible, las pérdidas entrópicas incurridas bajo el modo de operación de pila de combustible compensa exactamente las ganancias entrópicas asociadas con el modo de funcionamiento del electrolizador, de modo que la eficiencia general de ida y vuelta termodinámica ideal involucrada en dividir el agua con electricidad y luego generar electricidad con el hidrógeno producido es exactamente el 100%. En otras palabras,

$$\eta_{\text{térmico,electrolizador}} \times \varepsilon_{\text{térmica,fc}} = 1.2 \times 0.83 = 1$$

En realidad, la eficiencia real de incluso muy buenos electrolizadores es generalmente inferior al 100% por muchas de las mismas razones que la eficiencia práctica de las pilas de combustible es menor que el límite termodinámico. Estas idealidades hacen que el voltaje de funcionamiento de un electrolizador práctico sea mayor que el voltaje

termodinámico ideal en condiciones STP de 1.23 V (típicamente 1.4 V o más se aplica para la electrólisis), lo que indica que se requiere más electricidad para dividir el agua que la predicción termodinámica ideal. Mientras tanto, el voltaje que se produce cuando este hidrógeno que se consume en el modo de pila de combustible es inevitablemente menor que el voltaje ideal termodinámico en condiciones STP de 1.23 V (normalmente menos de 1 V). Por lo tanto, la eficiencia práctica de ida y vuelta de funcionamiento combinado de electrólisis + pila de combustible es inevitablemente mucho menor del 100%.

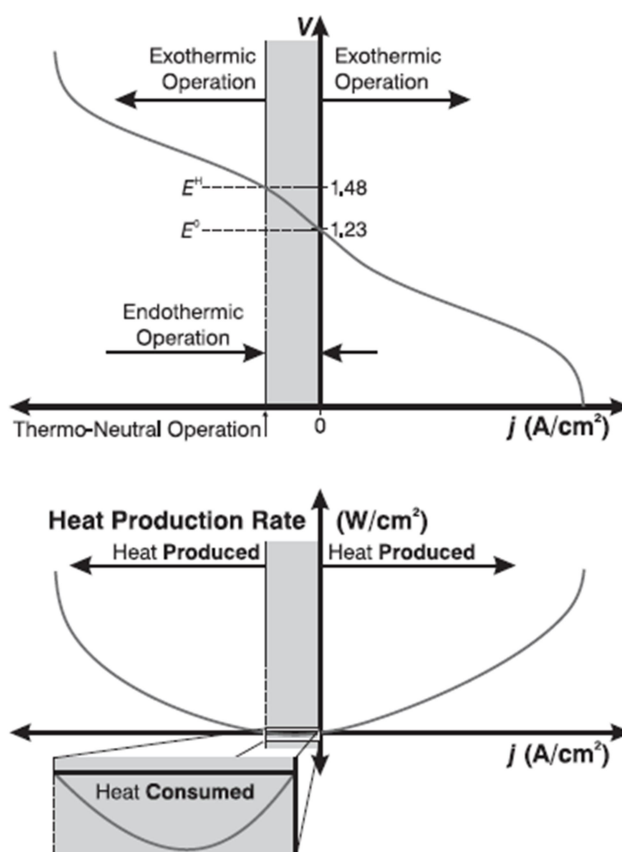


Figura 95 - Balance térmico en una pila de combustible reversible que ilustra tanto el dominio de operación bajo pila de combustible como electrolizador [11].

Hemos visto los balances de materia y térmico de la pila de combustible. Sin embargo, para una celda de combustible reversible funcionando bajo el modo de operación de electrólisis, hay diferencias sutiles en el balance térmico. La figura 95 ilustra estas diferencias. Como se discutió anteriormente, el balance térmico de una celda de combustible se puede visualizar directamente en la curva $j-V$ comparando el voltaje de operación, frente al voltaje termoneutral. En el modo de pila de combustible, hay una producción neta de calor dada por la diferencia entre E^H y V . Sin embargo, al cambiar al modo de pila de combustible al modo electrolizador, la situación se invierte. A bajas densidades de corriente del electrolizador, hay un consumo de calor neto por el electrolizador. El consumo de calor del electrolizador se puede visualizar mediante la diferencia entre la energía eléctrica suministrada al electrolizador (dada por el voltaje V y corriente i) frente a la potencia química producida por el electrolizador (dada por E^H e i):

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

$$P_{h,electrólisis} = P_{e,entrada} - P_{quica,salida} = V \times i - |\Delta\hat{h}| \frac{i}{nF} = \left(V - \frac{|\Delta\hat{h}|}{nF} \right) \times i = (V - E^H) \times i \quad (148)$$

En este análisis, se supone que la eficiencia del electrolizador es del 100%. Esto significa que se supone que el 100% de la corriente suministrada al electrolizador produce hidrógeno. Como se puede analizar en esta ecuación, y también en la figura 95, hay un consumo neto de calor a bajas densidades de corriente cuando el voltaje de funcionamiento del electrolizador, V , está por debajo del voltaje termoneutral, E^H . Sin embargo, por encima del voltaje termoneutral, se produce calor neto en el modo de electrólisis porque el consumo de calor entrópico es más que compensado por la producción de calor irreversible debido a la activación, las pérdidas óhmicas y de transporte de masa en el electrolizador. Mantener la temperatura del sistema durante la electrólisis en condiciones endotérmicas (consumo neto de calor) puede ser difícil. Por tanto, la mayoría de los electrolizadores están diseñados para funcionar en o por encima del voltaje termoneutral. La figura 96 ilustra una diferencia clave final entre los modos de operación de celda de combustible y electrólisis. Como se ilustró en la figura 92, la eficiencia termodinámica ideal de una celda de combustible H_2-O_2 disminuye con el aumento de la temperatura debido al aumento de las pérdidas entrópicas irreversibles (pérdidas $T\Delta s$). Como se muestra en la Figura 96, la situación es inversa para un electrolizador. Por lo tanto, la eficiencia termodinámica ideal de un electrolizador aumenta con el aumento de temperatura. Al mismo tiempo, las pérdidas cinéticas y de transporte de masa tienden a disminuir a altas temperaturas (como en el funcionamiento de pila de combustible). Por lo tanto, para situaciones en las que se dispone de calor residual de alta calidad, la electrólisis de alta temperatura es una opción interesante, ya que puede brindar la oportunidad de una operación de alta eficiencia [11].

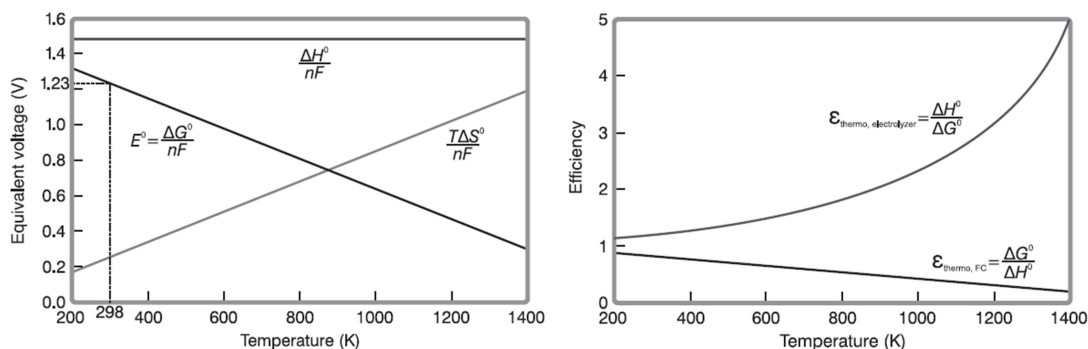


Figura 96 – Eficiencia reversible (PCS) de la electrólisis del agua en comparación con una celda de combustible H_2-O_2 . La eficiencia termodinámica de la electrólisis aumenta con el aumento de la temperatura, mientras que la eficiencia termodinámica de la pila de combustible disminuye al aumentar la temperatura [11].

3.3.13. Cinética de las reacciones en las celdas de combustibles.

Anteriormente hemos visto lo que es idealmente posible con las celdas de combustible, a partir de ahora entraremos en el ámbito de lo práctico, comenzando con una discusión sobre la cinética de reacción de la celda de combustible. La cinética de reacción de la celda de combustible analiza los aspectos básicos de cómo ocurren las reacciones en la celda de combustible. A un nivel más fundamental, una reacción en la celda de combustible (o cualquier reacción electroquímica) implica la transferencia de electrones entre la superficie de un electrodo y una especie química adyacente a la superficie del electrodo. En las celdas de combustible, aprovechamos los procesos de

transferencia de electrones termodinámicamente favorables para extraer energía eléctrica (en forma de corriente de electrones) de la energía química. Anteriormente, se instruyó a distinguir termodinámicamente las reacciones electroquímicas favorables. Aquí, estudiaremos la cinética de reacciones electroquímicas. En otras palabras, estudiaremos los mecanismos por los cuales los procesos de transferencia de electrones ocurren. Debido a que cada evento de la reacción electroquímica da como resultado la transferencia de uno o más electrones, la corriente producida por una celda de combustible (número de electrones por tiempo) depende de la velocidad de la reacción electroquímica. Por lo tanto, aumentar la velocidad de la reacción electroquímica es crucial para mejorar el rendimiento de la celda de combustible. Catalizadores, diseño de los electrodos y otros métodos para incrementar la velocidad de las reacciones electroquímicas serán objeto de estudio a partir de ahora.

Vamos inicialmente a establecer unos conceptos sobre sistemas electroquímicos:

- Las reacciones electroquímicas son diferentes de las reacciones químicas. Todas las reacciones electroquímicas implican la transferencia de carga (electrones) entre un electrodo y una especie química. Esto distingue las reacciones electroquímicas de las reacciones químicas. En las reacciones químicas, la transferencia de carga ocurre directamente entre dos especies químicas sin la liberación de electrones libres.
- Los procesos electroquímicos son heterogéneos. Debido a que la electroquímica se ocupa de la transferencia de carga entre un electrodo y una especie química, los procesos electroquímicos son necesariamente heterogéneos. Las reacciones electroquímicas, como la HOR, solo puede tener lugar en la interfaz entre un electrodo y un electrolito. Es obvio que el gas hidrógeno y los protones no pueden existir dentro del electrodo metálico, mientras que los electrones libres no pueden existir dentro del electrolito. Por tanto, la reacción entre el hidrógeno, protones y electrones debe ocurrir donde el electrodo y el electrolito se cruzan.
- La corriente es una velocidad. Debido a que los electrones son generados o consumidos por reacciones electroquímicas, la corriente i evolucionando por una reacción electroquímica es una medida directa de la velocidad de la reacción electroquímica. La unidad de corriente es el amperio; un amperio es un culombio por segundo (C/s). De la ley de Faraday se deduce la expresión (149)

$$i = \frac{dQ}{dt} \quad (149)$$

donde Q es la carga (C) y t es el tiempo. Por tanto, la corriente expresa la velocidad de transferencia de carga. Si cada evento de reacción electroquímica da como resultado la transferencia de n electrones, entonces obtenemos la ecuación (150):

$$i = nF \frac{dN}{dt} = nFv \quad (150)$$

donde $(dN/dt = v)$ es la velocidad de la reacción electroquímica (mol/s) y F es la constante de Faraday. (La constante de Faraday es necesaria para convertir un mol de electrones en una carga en culombios).

- La carga es una cantidad. Si integramos una velocidad, obtenemos una cantidad. Al integrar la ley de Faraday (ecuación 149) se obtiene la relación (151):

$$\int_0^t i dt = Q = nFv \quad (151)$$

La cantidad total de electricidad producida, medida por la carga acumulada Q en culombios, es proporcional al número de moles de material procesado en la reacción electroquímica.

- La densidad de corriente es más fundamental que la corriente. Debido a que las reacciones electroquímicas solo ocurren en las interfaces, la corriente producida generalmente es directamente proporcional al área de la interfaz. Duplicar el área interfacial disponible para la reacción debería duplicar la velocidad. Por lo tanto, la densidad de corriente (corriente por unidad de área) es más fundamental actualmente; ella permite comparar la reactividad de diferentes superficies en una base por unidad de área. La densidad de corriente j generalmente se expresa (ecuación 152) en unidades de amperios por centímetro cuadrado (A/cm^2):

$$j = \frac{i}{A} \quad (152)$$

donde A es el área. De manera similar a la densidad de corriente, las velocidades de las reacciones electroquímicas también se puede expresar por unidad de área. Daremos a las velocidades de reacción por unidad de área el símbolo J . Las velocidades de reacción normalizadas por área generalmente se expresan (ecuación 153) en unidades de ($mol/(cm^2s)$):

$$J = \frac{1}{A} \frac{dN}{dt} = \frac{i}{nFA} = \frac{j}{nF} \quad (153)$$

- El potencial controla la energía electrónica. El potencial (voltaje) es una medida de energía electrónica. Según la teoría de bandas, la energía electrónica en un metal se mide por el nivel de Fermi. Al controlar el potencial del electrodo, se controla la energía de los electrones en un sistema electroquímico (nivel de Fermi), influyendo así en la dirección de una reacción. Si el potencial del electrodo se hace relativamente más negativo que el potencial de equilibrio, la reacción estará sesgada hacia la formación de la forma reducida de la especie química. Podemos considerarlo como un electrodo negativo que hace que el electrodo sea menos hospitalario para los electrones, forzando a los electrones a salir del electrodo y sobre las especies electroactivas. Por otro lado, si el potencial del electrodo se hace relativamente más positivo que el potencial de equilibrio, la reacción estará sesgada hacia la formación de la forma oxidada de la especie química. Un electrodo más positivo atrae electrones hacia el electrodo, sacándolos de la especie electroactiva. Usar el potencial para controlar las reacciones es clave para la electroquímica. Más adelante se desarrollará este principio más completamente para comprender cómo la velocidad (y por lo tanto la corriente producida por una reacción electroquímica) está relacionada con el voltaje de la celda.
- Las velocidades de reacción son finitas. Debería ser obvio que la velocidad de una reacción electroquímica, o cualquier reacción para esa especie es finita. Esto significa que la corriente producida por una reacción electroquímica es limitada. Las velocidades de reacción son finitas incluso si están energéticamente favorecidas porque una barrera de energía (llamada energía de activación) impide la conversión de reactivos en productos. Como se ilustra en la figura 97, para que los reactivos se conviertan en productos, primero deben superar esta barrera de activación. La probabilidad de que las especies reactivas puedan superar esta barrera determina la velocidad a la que ocurre la reacción.

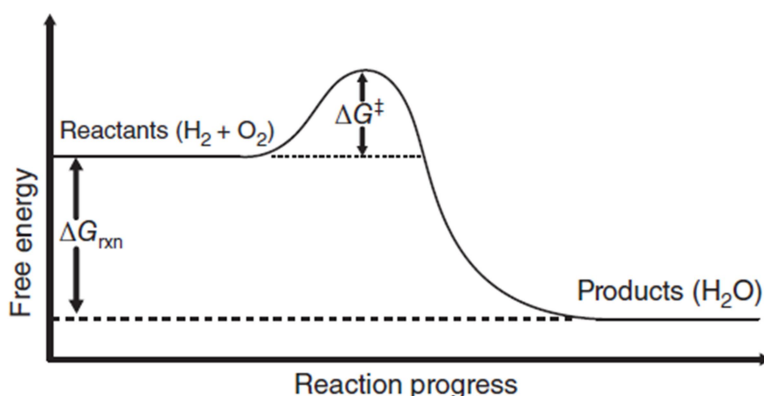
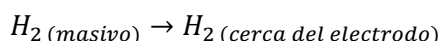


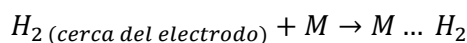
Figura 97 - Una barrera de activación (ΔG^\ddagger) impide la conversión de reactivos en productos. Debido a esta barrera, la velocidad a la que los reactivos se convierten en productos (velocidad de reacción) es limitada [11].

Incluso reacciones tan elementales como la HOR en realidad consisten en una serie de etapas. Por ejemplo, la reacción general $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ podría ocurrir mediante la siguiente serie de etapas básicas:

- 1) Transferencia de masa de H_2 gas al electrodo.



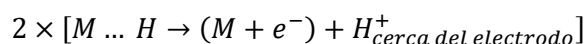
- 2) Absorción del H_2 sobre la superficie del electrodo.



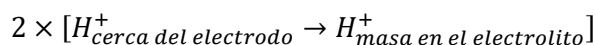
- 3) Separación de la molécula de H_2 en dos átomos de hidrógeno enlazados individualmente (quimisorbidos) en la superficie del electrodo:



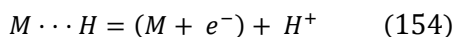
- 4) Transferencia de electrones de los átomos de hidrógeno quimisorbidos al electrodo, liberando iones H^+ en el electrolito:



- 5) Transporte de masa de los iones H^+ lejos del electrodo:



La velocidad de la reacción general estará limitada por la etapa más lenta de la serie. Suponga que la reacción general anterior está limitada por la etapa de transferencia de electrones entre el hidrógeno quimisorbido y la superficie del electrodo metálico (etapa 4 anterior). Esta etapa se puede representar como:



En esta ecuación, $M \cdots H$ representa un átomo de hidrógeno quimisorbido en la superficie del metal y $(M + e^-)$ representa un hueco liberado de superficie en el metal y un electrón libre en el metal. Esta etapa de la reacción se representa físicamente en la figura 98, mientras que la Figura 99 ilustra la energía involucrada. Considerando inicialmente la curva 1 de la Figura 99, que representa la energía libre del hidrógeno atómico, H , se observa que la cual aumenta con la distancia desde la superficie del electrodo metálico. Sabemos que el hidrógeno atómico no es muy estable; la estabilidad mejora con la quimisorción del hidrógeno atómico a la superficie del electrodo metálico.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Esta quimisorción a la superficie del metal permite que el hidrógeno satisfaga parcialmente sus requisitos de enlace, reduciendo su energía libre. La separación del hidrógeno atómico de la superficie del metal destruye este enlace, aumentando así la energía libre.

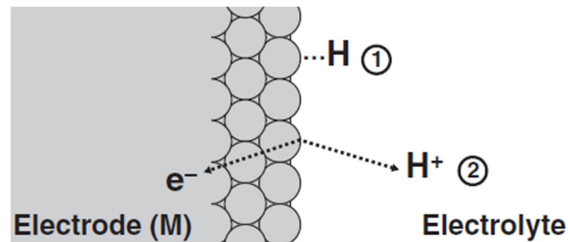


Figura 98 - Esquema de la reacción de transferencia de carga del hidrógeno quimiadsorbido [9].

Si consideramos ahora la curva 2, que representa la energía libre de un ion H^+ en el electrolito, muestra que se requiere energía para llevar el ion H^+ hacia la superficie, realizando un trabajo contra las fuerzas repulsivas electrostáticas entre el ión cargado y la superficie del ánodo. Esta energía aumenta dramáticamente a medida que el ion H^+ se acerca más y más a la superficie porque es energéticamente desfavorable (debido a la repulsión electrostática) para que el ion H^+ exista dentro de la fase metálica. La energía libre del ion H^+ es más baja cuando está profundamente dentro del electrolito, lejos de la superficie metálica. El camino más fácil energéticamente (mínima energía) para la conversión del hidrógeno quimiadsorbido en H^+ y $(M + e^-)$ vienen dados por la línea continua oscura en la figura 99. Tenga en cuenta que este camino de energía implica necesariamente superar un máximo de energía libre. Este máximo ocurre porque cualquier desviación de los estados energéticamente estables de los reactivos y los productos implica un aumento en la energía libre (como se detalla en las curvas 1 y 2). El punto marcado con una a en el diagrama se llama el estado activado. Las especies en estado activado han superado la barrera de la energía libre; y pueden convertirse en productos o reactivos sin ningún otro impedimento [11].

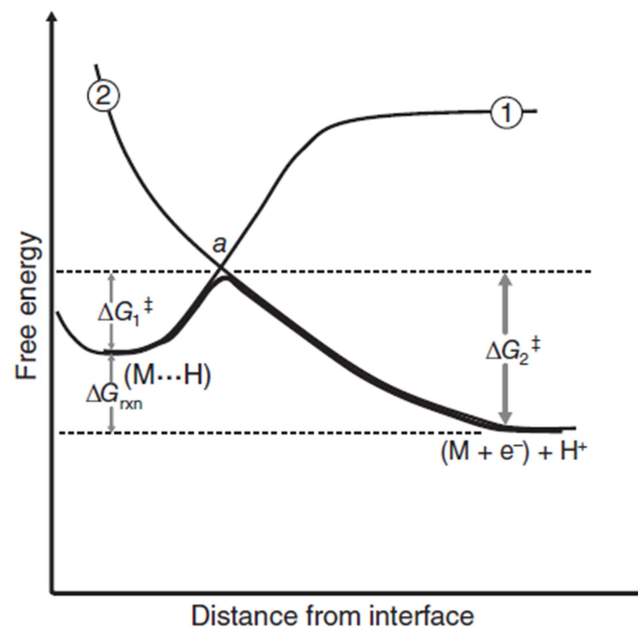


Figura 99 - Esquema energético de la reacción de transferencia de carga del hidrógeno quimiadsorbido [11].

Solo las especies en estado activado pueden experimentar la transición de reactivos a productos. Por lo tanto, la velocidad de conversión de reactivos en productos depende de la probabilidad de que una especie reactiva se encontrará en el estado activado. Los argumentos de la mecánica estadística sostienen que la probabilidad de encontrar una especie en el estado activado depende exponencialmente del tamaño de la barrera de activación (ecuación 155):

$$P_{act} = e^{-\Delta G_1^\ddagger/RT} \quad (155)$$

donde P_{act} es la probabilidad de encontrar una especie reactiva en el estado activado, ΔG_1^\ddagger es cantidad de la barrera de energía entre los estados reactivo y activado, R es la constante de los gases, y T es la temperatura (K). Partiendo de esta probabilidad, podemos describir una velocidad de reacción como un proceso estadístico que involucra el número de especies reactivas disponibles para participar en la reacción (reacción por unidad de área), la probabilidad de encontrar esas especies reactivas en el estado activado, y la frecuencia a la que esas especies activadas decaen para formar productos (ecuación 156):

$$J_1 = c_R^* \times f_1 \times P_{act} = c_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^\ddagger/RT} \quad (156)$$

donde J_1 es la velocidad de reacción en la dirección de avance (reactivos \rightarrow productos), c_R^* es la concentración superficial de reactivo (mol/cm^2), y f_1 es la velocidad de descomposición de los productos, que viene dada (ecuación 157) por la vida útil de la especie activada y la probabilidad de que se convierta en un producto en lugar de volver a ser un reactivo. Una especie en el estado activado puede evolucionar de cualquier manera.

$$f_1 = \frac{P_{a \rightarrow p}}{\tau_a} \quad (157)$$

Aquí, $P_{a \rightarrow p}$ es la probabilidad de que el estado activado decaiga al estado del producto y τ_a es la vida útil del estado activado. Se pueden calcular tanto las velocidades de descomposición de los productos (f_1) como de la descomposición de los reactivos (f_2). En general, las velocidades de descomposición están determinadas por la curvatura de la superficie de energía libre en las proximidades del estado activado. Para simplificar, a menudo se supone que existe la misma probabilidad de conversión a los estados del reactivo (r) o del producto (p) ($P_{a \rightarrow p} = P_{a \rightarrow r} = 1/2$). Además, τ_a a menudo puede aproximarse como $h/2kT$, donde k es la constante de Boltzmann y h es la constante de Planck. En estos casos, la tasa de desintegración de productos y reactivos es igual, reduciéndose a (ecuación 158):

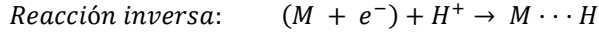
$$f_1 = f_2 = \frac{kT}{h} \quad (158)$$

Combinando esta expresión simplificada de la velocidad de descomposición con nuestra ecuación de la velocidad de reacción (156) se obtiene la siguiente expresión reducida para la velocidad de reacción:

$$J_1 = c_R^* \frac{kT}{h} e^{-\Delta G_1^\ddagger/RT} \quad (159)$$

Al evaluar la velocidad general de una reacción, debemos considerar las velocidades tanto para ambas direcciones directa e inversa de la reacción. La velocidad neta viene dada por la diferencia en las velocidades entre las reacciones directa e inversa. Por ejemplo, la reacción del hidrógeno quimiadsorbido (154) se puede dividir en las reacciones directa e inversa siguientes:

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.



con las velocidades de reacción correspondientes dadas por J_1 para la reacción directa y J_2 para la reacción inversa. La velocidad neta de reacción J se define como (ecuación 160):

$$J = J_1 - J_2 \quad (160)$$

En general, las velocidades de las reacciones directa e inversa pueden no ser iguales. En el caso que estamos mostrando de la reacción de hidrógeno quimadsorbido, el diagrama de energía libre en la figura 99 muestra que la barrera de activación para la reacción directa es mucho más pequeña que la barrera de activación para la reacción inversa ($\Delta G_1^\ddagger < \Delta G_2^\ddagger$). En esta situación, es lógico que la velocidad de la reacción directa debe ser mucho mayor que la velocidad de la reacción inversa. Usando nuestra fórmula de velocidad de reacción (156), la velocidad de reacción neta J puede escribirse como (ecuación 161):

$$J = c_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^\ddagger/RT} - c_P^* f_2 e^{-\Delta G_2^\ddagger/RT} \quad (161)$$

donde c_R^* es la concentración superficial del reactivo, c_P^* es la concentración superficial del producto, ΔG_1^\ddagger es la barrera de activación para la reacción directa, y ΔG_2^\ddagger es la barrera de activación para la reacción inversa. De la figura 99, es obvio que ΔG_2^\ddagger está relacionado con ΔG_1^\ddagger y ΔG_{rxn} . Al calcular la relación entre estas energías de activación, es imperativo tener cuidado con los signos: las cantidades ΔG siempre se calculan como estado final - estado inicial. Para ambos ΔG_1^\ddagger y ΔG_2^\ddagger , el estado final es el estado activado; por tanto, las barreras de activación son siempre positivas. Si los signos se contabilizan correctamente, entonces, como:

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger \quad (162)$$

Así la ecuación (161) puede ser expresada en términos de únicamente la barrera de activación ΔG_1^\ddagger (ecuación 163):

$$J = c_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^\ddagger/RT} - c_P^* f_2 e^{-(\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_{rxn})/RT} \quad (163)$$

De este modo, la ecuación (163) anterior establece que la velocidad neta de una reacción está dada por la diferencia entre las velocidades de reacción directa e inversa, las cuales son exponencialmente dependientes de la barrera de activación, ΔG_1^\ddagger .

En el caso de las pilas de combustible, nos interesa la corriente producida por una reacción electroquímica. Por lo tanto, queremos reformular estas expresiones de velocidad de reacción en términos de densidad de corriente. Como la densidad de corriente j y la velocidad de reacción J están relacionadas por $j = nFJ$. Por lo tanto, la densidad de corriente directa se puede expresar mediante la relación (164).

$$j_1 = nF c_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^\ddagger/RT} \quad (164)$$

y la densidad de corriente inversa está dada por la relación (165):

$$j_2 = nF c_P^* f_2 e^{-(\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_{rxn})/RT} \quad (165)$$

En el equilibrio termodinámico, las densidades de corriente directa e inversa deben equilibrarse de modo que no haya densidad de corriente neta ($j = 0$), es decir se debe cumplir la relación (166):

$$j_1 = j_2 = j_0 \text{ en el equilibrio} \quad (166)$$

Llamamos j_0 a la densidad de corriente de intercambio para la reacción. Aunque en el equilibrio la velocidad de reacción neta es cero, tanto las reacciones directas como las inversas tienen lugar a una velocidad que es caracterizada por j_0 ; esto se llama equilibrio dinámico.

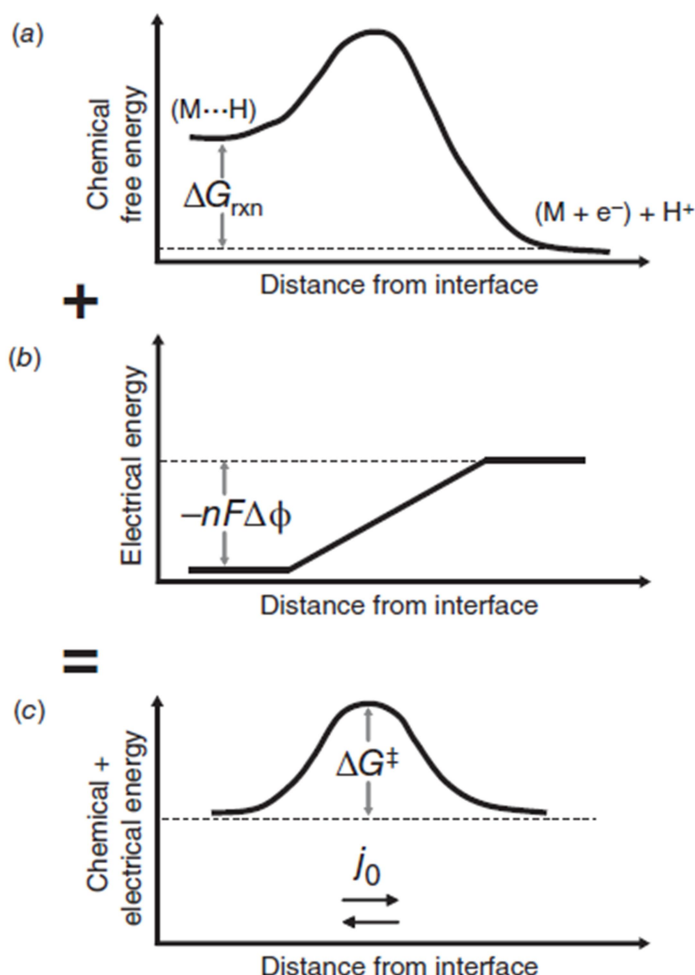


Figura 100 - En equilibrio, la diferencia de energía química libre (a) a través de una interfaz de reacción es equilibrada por una diferencia de potencial eléctrico (b), lo que resulta en una tasa de reacción neta cero (c) [11].

Otra forma de entender el estado de equilibrio de una reacción se presenta en la figura 100, que revisa nuestro sistema de hidrógeno quimiadsorbido. La figura 100a es una versión simplificada de la figura 99, que muestra la ruta de energía libre química para la reacción de hidrógeno quimiadsorbido. La menor energía libre del estado del producto ($[M + e^-] + H^+$) en comparación con el estado reactivo ($M \cdots H$) conduce a barreras de activación desiguales para las direcciones de reacción directa e inversa. Por lo tanto, como hemos discutido anteriormente, esperamos que la velocidad de reacción directa sea más rápida que la velocidad de reacción inversa. Sin embargo, estas tasas desiguales resultan rápidamente en una acumulación de carga, con e^- acumulándose en el electrodo metálico y H^+ acumulando en el electrolito. La acumulación de carga continúa hasta que la diferencia de potencial resultante $\Delta\phi$ a través de la interfaz de reacción (como se muestra en la figura 100b) contrabalancea exactamente la diferencia

de energía libre química entre los estados reactivo y producto. Este equilibrio expresa el enunciado termodinámico de equilibrio electroquímico que desarrollamos en la ecuación (129). El efecto combinado de los potenciales químico y eléctrico se muestra en figura 100c, donde el equilibrio de fuerza neta conduce a velocidades iguales para las reacciones directa e inversa. Como ha visto anteriormente, esta velocidad de reacción de equilibrio se captura en la densidad de corriente de intercambio j_0 . Hay que tener presente que antes de la acumulación del potencial interfacial ($\Delta\phi$), la velocidad de avance era mucho más rápida que la velocidad inversa. La acumulación de un potencial interfacial efectivamente iguala la situación aumentando la barrera de activación hacia adelante de ΔG_1^\ddagger a ΔG^\ddagger mientras disminuye la barrera de activación inversa de ΔG_2^\ddagger a ΔG^\ddagger . Podemos escribir las densidades de corriente en equilibrio directa e inversa mediante las ecuaciones (167 y 168):

$$j_1 = nF c_R^* f_1 e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (167)$$

$$j_2 = nF c_P^* f_2 e^{-(\Delta G^\ddagger - \Delta G_{rxn} - nF\Delta\phi)/RT} = nF c_P^* f_2 e^{-(\Delta G^\ddagger)/RT} \quad (168)$$

Si bien hemos discutido la figura 100 en términos de la reacción del hidrógeno, podría simplemente representar fácilmente la situación de la reacción del oxígeno en un cátodo de una celda de combustible. Como en la reacción del hidrógeno, una diferencia en la energía química libre entre los estados del reactivo y el producto en el cátodo conducirán a una diferencia de potencial eléctrico. En equilibrio, las dos contribuciones de fuerza se equilibran, lo que lleva a un equilibrio dinámico con reacción neta cero. Como se muestra en la figura 101, la suma de las diferencias de potencial eléctrico interfacial en el ánodo y cátodo producen el voltaje de equilibrio termodinámico general para la celda de combustible. Los potenciales interfaciales del ánodo ($\Delta\phi_{\text{ánodo}}$) y del cátodo ($\Delta\phi_{\text{cátodo}}$) que se muestran en la figura 101 se llaman potenciales de Galvani. Por razones que no discutiremos, la magnitud exacta de estos potenciales de Galvani son todavía desconocidos. Si bien los científicos saben que los potenciales del ánodo y el cátodo deben sumarse para dar el voltaje termodinámico neto de la celda de combustible como un todo ($E^0 = \Delta\phi_{\text{ánodo}} + \Delta\phi_{\text{cátodo}}$), no pueden determinar cuánto de este potencial se puede atribuirse a la interfaz del ánodo frente a la interfaz del cátodo. Por lo tanto, la figura 101 ilustra solo una representación posible del perfil de voltaje de la pila de combustible [11].

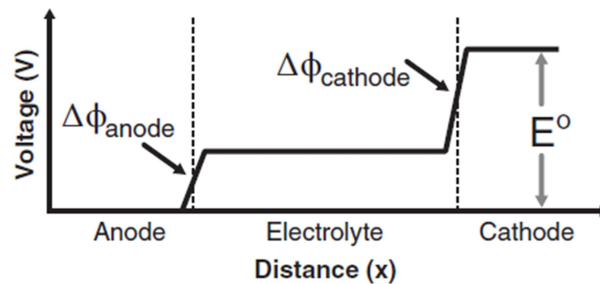


Figura 101 - Posibilidad hipotética para la forma del perfil de voltaje de la pila de combustible [11].

Una característica distintiva de las reacciones electroquímicas es la capacidad de configurar el valor de la barrera de activación variando el potencial de la celda. Las especies cargadas están involucradas como se, tanto reactivos o productos en todas las reacciones electroquímicas. La energía libre de una especie cargada es sensible al voltaje. Por lo tanto, cambiar el voltaje de la celda cambia la energía libre de las especies

cargadas que participan en una reacción, lo que afecta al valor de la barrera de activación.

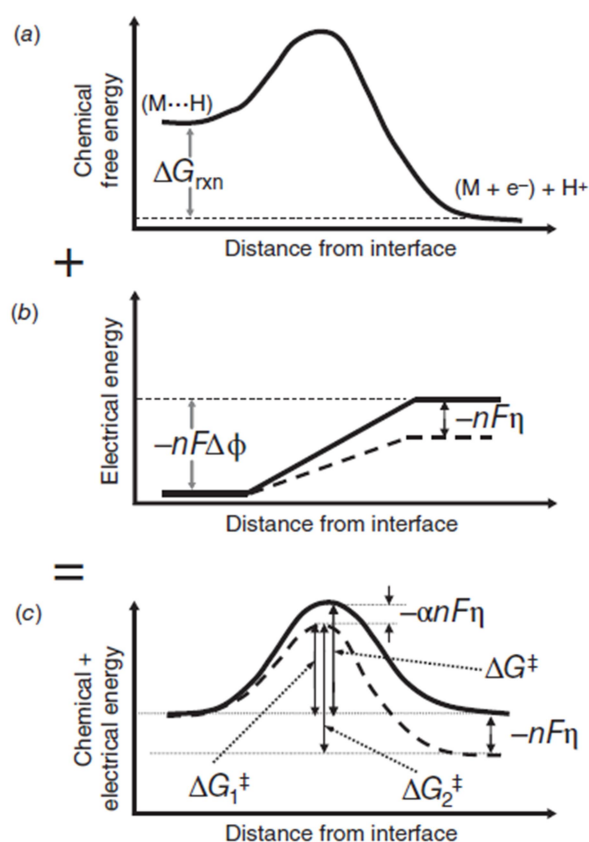


Figura 102 - Si se reduce el potencial de Galvani a través de una interfaz de reacción, la energía libre de la reacción directa se verá favorecida sobre la reacción inversa. Mientras que la energía química (a) del sistema es el mismo que antes, cambiar el potencial eléctrico (b) altera el equilibrio entre las barreras de activación hacia adelante y hacia atrás (c). En este diagrama, reduciendo el potencial de Galvani en η reduce la barrera de activación directa y aumenta la barrera de activación inversa [11].

La figura 102 ilustra esta idea. Si somos capaces de aprovechar todo el potencial de Galvani a través de una reacción de interfase, podemos sesgar la energía del sistema de manera que la velocidad de la reacción directa se ve favorecida. Al sacrificar parte del voltaje de celda disponible termodinámicamente, podemos producir una corriente neta de nuestra celda de combustible. Ambos potenciales de Galvani en el ánodo y el cátodo deben reducirse (aunque no necesariamente en cantidades iguales) para extraer una corriente neta de una celda de combustible. Es importante comprender la escala de la Figura 102, que se centra en una dimensión de tamaño nanométrico justo en la interfaz entre el ánodo y el electrolito. Así, el potencial de Galvani, que se muestra para aumentar linealmente a través del espesor de $1 - 2 \text{ nm}$ de la interfaz ánodo-electrolito en la Figura 102b, es en realidad una etapa de voltaje casi perfectamente abrupto, cuando se muestra a mayor escala en la figura 103. Como se muestra en la figura 103, las reducciones de ambos potenciales de Galvani del ánodo y del cátodo (que son necesarios para sesgar favorablemente las reacciones de ánodo y cátodo en la dirección directa) se combinan para producir un voltaje de celda de combustible neto más pequeño. La figura 102 es una representación detallada de lo que está sucediendo solo en la interfaz ánodo-electrolito. No se muestra una vista detallada análoga para la interfaz cátodo-electrolito, pero es

similar a la figura 102, aunque el tamaño de la etapa de voltaje no necesariamente sería idéntico. Como se muestra en la figura 102c, disminuir el potencial de Galvani en η reduce la barrera de activación directa ($\Delta G_1^\ddagger < \Delta G^\ddagger$) y aumenta la barrera de activación inversa ($\Delta G_2^\ddagger > \Delta G^\ddagger$). Una inspección cuidadosa de la figura muestra que la barrera de activación directa se reduce en $\alpha n F \eta$, mientras que la barrera de activación inversa aumenta en $(1 - \alpha) n F \eta$. El valor de α depende de la simetría de la barrera de activación, se denomina coeficiente de transferencia, y expresa cómo el cambio en el potencial eléctrico a través de la interfaz de la reacción modifica los valores de las barreras de activación directa frente a la inversa. El valor de α es siempre entre 0 y 1. Para reacciones simétricas, $\alpha = 0.5$. Para la mayoría de reacciones electroquímicas, α varía de aproximadamente de 0.2 a 0.5. En el equilibrio, las densidades de corriente para las reacciones directa e inversa se dan ambas por j_0 . Lejos del equilibrio, podemos escribir las nuevas densidades de corriente directa e inversa partiendo de j_0 y teniendo en cuenta los cambios en las barreras de activación directa e inversa (ecuaciones 169 y 170):

$$j_1 = j_0 e^{(\alpha n F \eta / (RT))} \quad (169)$$

$$j_2 = j_0 e^{-(1-\alpha) n F \eta / (RT)} \quad (170)$$

La corriente neta está dada entonces por la expresión (171):

$$j = j_1 - j_2 = j_0 e^{(\alpha n F \eta / (RT))} - j_0 e^{-(1-\alpha) n F \eta / (RT)} \quad (171)$$

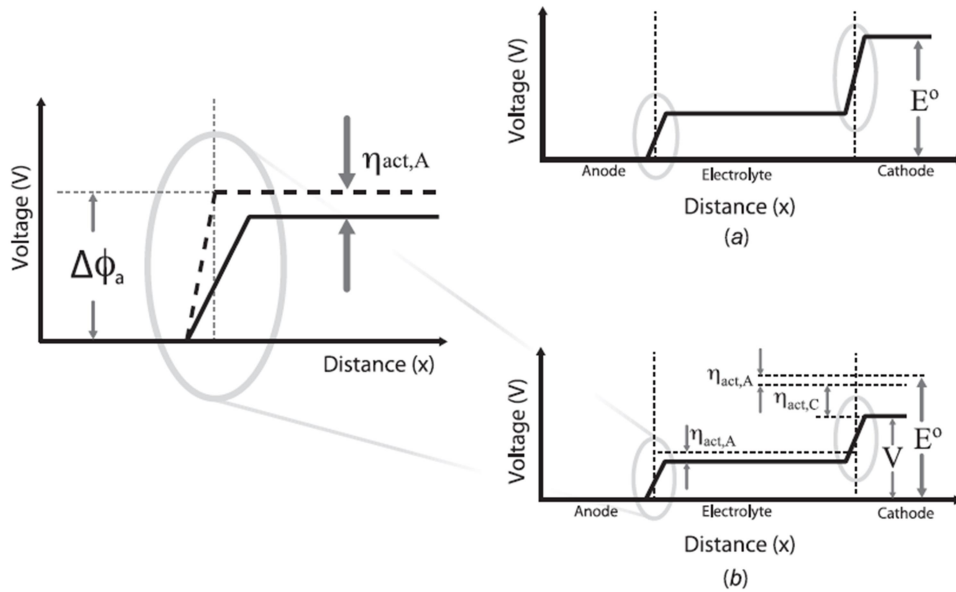


Figura 103 – Extracción de una corriente neta de una celda de combustible requiere sacrificar una parte de los potenciales de Galvani del ánodo y del cátodo [11].

Aunque puede no ser obvio, esta ecuación asume que las concentraciones de las especies de los reactivos y de los productos en el electrodo no se ven afectadas por la presencia de una velocidad de reacción neta. Como reflejan las ecuaciones (164 y 165), j_0 depende de c_R^* y c_P^* . En realidad, sin embargo, una velocidad neta de reacción probablemente afectará las concentraciones superficiales de las especies de los reactivos y los productos. Si la velocidad de reacción directa aumenta drásticamente mientras que la velocidad de reacción inversa disminuye drásticamente, la concentración superficial de las especies reactivas tenderán a agotarse. En este caso, podemos reflejar

explícitamente la dependencia de la concentración de la densidad de corriente intercambiada en nuestra ecuación mediante la siguiente expresión (172):

$$j = j_0^0 \left(\frac{c_R^*}{c_R^{0*}} e^{(\alpha n F \eta / (RT))} - \frac{c_P^*}{c_P^{0*}} e^{(-(1-\alpha) n F \eta / (RT))} \right) \quad (172)$$

donde η es la pérdida de voltaje, n es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica, c_R^* y c_P^* son las concentraciones superficiales reales de las especies que limitan la velocidad en la reacción, y j_0^0 se mide a los valores de referencia de la concentración de reactivo y producto de referencia c_R^{0*} y c_P^{0*} . Efectivamente, j_0^0 representa la densidad de corriente de intercambio para una concentración estándar. Las ecuaciones (171 o 172), conocidas como la ecuación de Butler-Volmer, se considera la piedra angular de la cinética electroquímica. Se utiliza como punto de partida principal para la mayoría de los intentos de describir cómo se relacionan la corriente y el voltaje en los sistemas electroquímicos. La ecuación de Butler-Volmer básicamente establece que la corriente producida por una reacción electroquímica aumenta exponencialmente con el sobrevoltaje de activación. El sobrevoltaje de activación es la etiqueta que se le da a η , reconociendo que η representa el voltaje que se sacrifica (perdido) para superar la barrera de activación asociada con la reacción electroquímica. Así, la ecuación de Butler-Volmer nos dice que si queremos más electricidad (corriente) de nuestra celda de combustible, debemos pagar un precio en términos de pérdida de voltaje. La figura 104 muestra la forma funcional de la ecuación de Butler-Volmer, en ella se indican dos regiones distintas donde las simplificaciones de la misma conducen a un tratamiento cinético más fácil [11].

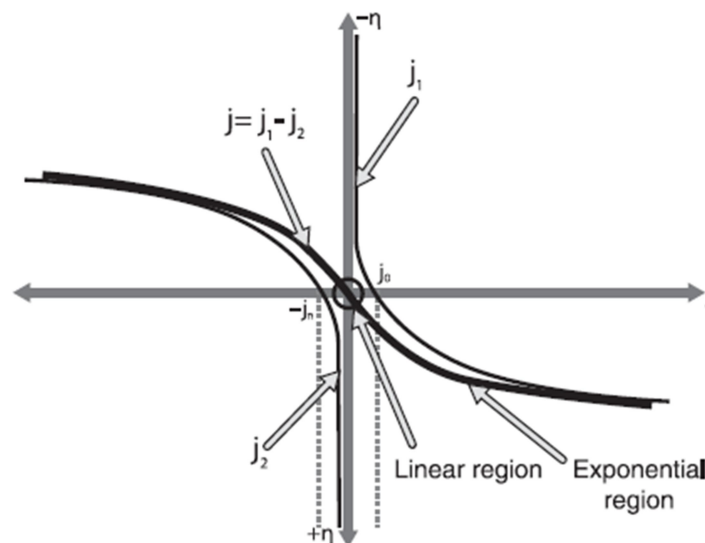


Figura 104 - Relación entre η y j según la ecuación de Butler-Volmer [11].

Para aclarar que η representa una pérdida de voltaje debido a la activación, generalmente se le da el subíndice η_{act} . Esto lo distingue de otras pérdidas de voltaje que se analizarán posteriormente. Por lo tanto, para referirse a la pérdida de voltaje de activación que aparece en la ecuación de Butler-Volmer es más adecuado utilizar η_{act} . Si bien derivamos la ecuación de Butler-Volmer utilizando un ejemplo de reacción específico, en realidad la ecuación de Butler-Volmer es fundamentalmente aplicable sólo para eventos de transferencia de electrones simples. Sin embargo, la ecuación de Butler-

Volmer generalmente sirve como una excelente aproximación para la mayoría de las reacciones electroquímicas de una sola etapa, e incluso para las reacciones electroquímicas de varias etapas donde la etapa que determina la velocidad es intrínsecamente mucho más lenta que las otras etapas. Sin embargo, para reacciones de varias etapas más complejas donde varias etapas tienen aproximadamente la misma velocidad intrínseca, son necesarias unas modificaciones a la ecuación de Butler-Volmer. Si bien son importantes, sin embargo, la cinética de Butler-Volmer a menudo demuestra ser una excelente primera aproximación. Para sistemas electroquímicos simples, las variaciones entre reacciones se pueden tratar en términos de variaciones en parámetros cinéticos como α y j_0 usando la ecuación de Butler-Volmer. En lo que respecta al rendimiento de la pila de combustible, la cinética de reacción induce una característica pérdida de forma exponencial en la curva j - V de una pila de combustible, como se muestra en la figura 105. Esta curva fue calculada comenzando con $E_{t\acute{e}rmica}$ y luego restando η_{act} . La dependencia funcional de η_{act} sobre j viene dada por la ecuación de Butler-Volmer. La magnitud de la pérdida por activación, es decir, el valor de η_{act} depende de los parámetros cinéticos de la reacción. La pérdida depende especialmente del tamaño de j_0 , como se muestra en la figura 105. Tener un j_0 alto es absolutamente fundamental para un buen rendimiento de la celda de combustible. Como veremos ahora, hay varias formas de aumentar j_0 .

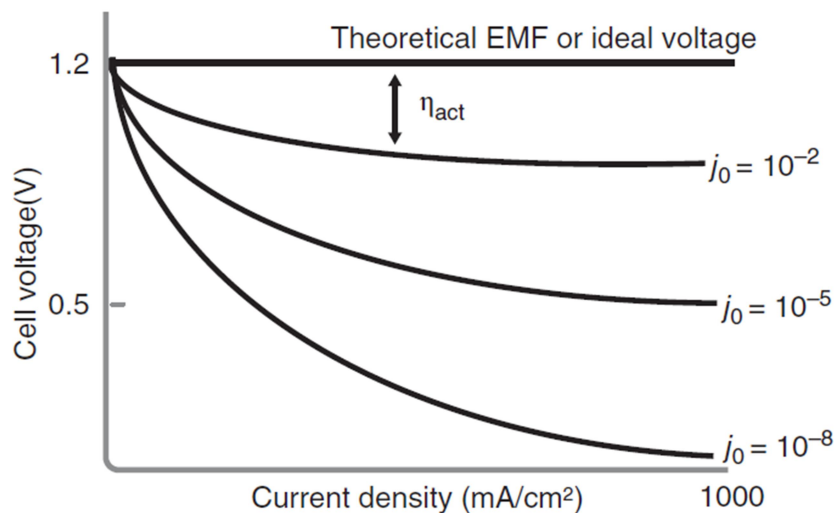


Figura 105 - Efecto del sobrevoltaje de activación sobre el rendimiento de la pila de combustible [11].

La mejora del rendimiento cinético se centra en aumentar j_0 . Para entender cómo podemos incrementar j_0 , hay que recordar cómo se define j_0 , y que j_0 representa la velocidad de cambio entre los estados de reactivos y productos en el equilibrio. Podemos definir j_0 desde la dirección directa o inversa de la reacción. Tomando la reacción directa por simplicidad (ver ecuación 164) e incluyendo los efectos de concentración obtenemos la relación (173),

$$j_0 = nF c_R^* f_1 e^{-\Delta G_1^\ddagger / RT} \quad (173)$$

Al incluir los efectos de la concentración de los reactivos en j_0 , debemos usar la ecuación (171) para la ecuación de Butler-Volmer. Al examinar la ecuación (173), queda claro que no podemos cambiar n , F , f_1 (no significativamente) o R . Por lo tanto, solo

tenemos tres formas de aumentar j_0 . De hecho, hay cuatro formas principales de aumentar j_0 , aunque el cuarto método no es evidente en base a nuestra ecuación:

1. Aumentar la concentración de reactivo c_R^* .
2. Disminuir la barrera de activación ΔG_1^\ddagger .
3. Aumentar la temperatura T .
4. Aumentar el número de posibles sitios o localizaciones para la reacción (es decir, aumentar la aspereza o rugosidad de la interfaz de reacción).

Ya habíamos citado que el beneficio termodinámico de aumentar la concentración de los reactivos es menor, debido a la forma logarítmica de la ecuación de Nernst. En contraste, el beneficio cinético de aumentar la concentración de los reactivos es significativo, con un valor lineal en lugar de logarítmico. Al operar las pilas de combustible a mayor presión, podemos aumentar las concentraciones de las especies de gases reactivos, mejorando la cinética proporcionalmente. Desafortunadamente, la penalización cinética debida a la disminución de la concentración de los reactivos es igualmente significativa. En las pilas de combustible reales, los efectos cinéticos de la concentración de los reactivos generalmente funcionan en nuestra contra por varias razones. Primero, la mayoría de las pilas de combustible utilizan aire en lugar de oxígeno puro en el cátodo. Esto lleva a una reducción aproximada de 5 veces en la cinética en comparación con la operación con oxígeno puro. En segundo lugar, las concentraciones de los reactivos tienden a disminuir en los electrodos de la celda de combustible durante la operación con alta densidad de corriente (debido a las limitaciones del transporte de masa). Esencialmente, los reactivos se consumen en los electrodos más rápido de lo que pueden reponerse, lo que hace que las concentraciones de los reactivos disminuyan localmente. Este efecto de agotamiento conduce a más penalizaciones cinéticas. Esta interacción entre cinética y transporte de masa es el corazón del efecto de las pérdidas de concentración.

Disminuir el tamaño de la barrera de activación ΔG_1^\ddagger aumenta j_0 . Una disminución en ΔG_1^\ddagger representa la influencia catalítica de la superficie del electrodo. Un electrodo catalítico es aquel que reduce significativamente la barrera de activación para la reacción. Como ΔG_1^\ddagger aparece como exponente, incluso pequeñas disminuciones en la barrera de activación puede causar grandes efectos. El uso de un electrodo altamente catalítico proporciona una forma de aumentar drásticamente j_0 . ¿Cómo reduce un electrodo catalítico la barrera de activación? Cambiando la superficie para la energía libre de la reacción. Si recuerda la figura 99, el tamaño de la barrera de activación para la reacción de transferencia de carga de hidrógeno está relacionada con la forma de las curvas de energía libre para $[M \cdots H]$ y $[(M + e^-) + H^+]$. Por tanto, las curvas de energía libre que se muestran en la figura 99 dependerán de la naturaleza del metal del electrodo. Surgirán diferentes curvas de energía libre y por lo tanto diferentes barreras de activación dependiendo de la naturaleza química del enlace $[M \cdots H]$. Para el caso de la reacción de transferencia de carga del hidrógeno, un enlace de fuerza intermedia proporciona el mayor efecto catalítico. ¿Por qué es más eficaz una unión de resistencia intermedia? Si el enlace $[M \cdots H]$ es demasiado débil, entonces es difícil que el hidrógeno se una a la superficie del electrodo en primer lugar, y además es difícil transferir la carga del hidrógeno al electrodo. Por otro lado, si el $[M \cdots H]$ es demasiado fuerte, los enlaces del hidrógeno a la superficie del electrodo serán muy buenos, y entonces nos resultará difícil liberar protones (H^+), y la superficie del electrodo se obstruirá con pares de $[M \cdots H]$ no reactivos. El compromiso óptimo entre la unión y la reactividad se produce para los enlaces $[M \cdots H]$ de resistencia intermedia. Este pico de actividad catalítica coincide con los metales del grupo del platino y sus vecinos, como Pt, Pd, Ir y Rh. Hay que tener en cuenta el valor de α , que también se verá afectado por la elección del catalizador.

Recordar que α se basa en la simetría de la curva de energía libre en las proximidades del estado activado. Por lo tanto, también se puede esperar que los cambios en la curva de energía libre del electrodo cambien con α . La ecuación de Butler-Volmer predice que aumentar α resultará en una densidad de corriente neta más alta. Por lo tanto, se deberían desear catalizadores con un α alto en lugar de catalizadores con un α bajo. Generalmente, α es difícil de cuantificar y cambia solo ligeramente con la elección del catalizador, por lo que a menudo se pasa por alto en comparación con otros efectos catalíticos.

La ecuación (173) muestra que al aumentar la temperatura de reacción también aumentará j_0 . Aumentando la temperatura de reacción, estamos aumentando la energía térmica disponible en el sistema; todas las partículas del sistema ahora se mueven y vibran con mayor intensidad. Este nivel más alto de actividad térmica aumenta la probabilidad de que un reactivo dado posea la energía suficiente para alcanzar el estado activado, aumentando así la velocidad de reacción. Como en el caso del cambio de la barrera de activación, el cambio de temperatura tiene un efecto exponencial sobre j_0 . En realidad, la realidad completa sobre el efecto de la temperatura es un poco más complicada que la descrita aquí. A altos niveles de sobrevoltaje, aumentar la temperatura puede disminuir la densidad de corriente.

Aunque no es evidente a partir de la ecuación (173), el cuarto método para aumentar j_0 es aumentar el número de sitios disponibles para reacción por unidad de área. Es útil recordar que j_0 representa una densidad de corriente, o una corriente de reacción por unidad de área. Las densidades de corriente están generalmente basadas en el área geométrica proyectada de un electrodo. Si la superficie de un electrodo es extremadamente rugosa, la verdadera superficie del electrodo puede ser de órdenes de magnitud mayor que el área geométrica del electrodo. En cuanto a la cinética, un electrodo de superficie muy rugosa proporciona muchos más lugares para la reacción que una superficie lisa de electrodo. Por lo tanto, la j_0 efectiva de una superficie de electrodo rugosa será mayor que la j_0 de un electrodo de superficie lisa simplemente por su mayor superficie. Esta relación se puede resumir por la ecuación siguiente (174):

$$j_0 = j'_0 \frac{A}{A'} \quad (174)$$

donde j'_0 representa la densidad de corriente de intercambio intrínseco de un electrodo de superficie perfectamente lisa. La relación A/A' expresa la mejora respecto al área de la superficie de un electrodo real (área A) en comparación con un electrodo idealmente liso (área A'). Esta definición tiene el beneficio de que j'_0 puede considerarse una propiedad intrínseca de un electrodo para una reacción electroquímica específica. Por ejemplo, el estado estándar j'_0 para la HOR sobre platino en ácido sulfúrico es ampliamente considerada alrededor de $10 - 3 \text{ A/cm}^2$. Un electrodo de catalizador de platino con área superficial 1000 veces mayor que el platino liso, podría mostrar un j_0 efectivo para la HOR de aproximadamente 1 A/cm^2 .

Cuando se trata de la cinética de reacción de una celda de combustible, la ecuación de Butler-Volmer a menudo se muestra difícil. Vamos a simplificar la expresión de Butler-Volmer mediante dos útiles aproximaciones. Estas aproximaciones se aplican cuando el sobrevoltaje de activación (η_{act}) en la ecuación de Butler-Volmer es muy pequeño o muy grande:

- Cuando η_{act} es muy pequeña, menor de 15 mV a temperatura ambiente, o más fundamentalmente cuando $j \ll j_0$, un desarrollo en serie de Taylor del término exponencial puede ser realizado despreciando los términos de potencias

superiores a la unidad ($e^x \sim 1 + x$ para x pequeños). Este tratamiento matemático produce la relación (174):

$$j = j_0 \frac{nF\eta_{act}}{RT} \quad (174)$$

lo que indica que la corriente y el sobrevoltaje están relacionadas linealmente para pequeñas desviaciones del equilibrio y son independientes de α . En teoría, los valores de j_0 pueden por tanto ser obtenidos a partir de mediciones de j contra η_{act} a valores bajos de η_{act} (es decir, para bajas densidades de corriente). Como se indicó anteriormente, j_0 es fundamental para el rendimiento de la celda de combustible, por lo que la capacidad de medirla resultaría extremadamente útil. Desafortunadamente, las fuentes experimentales de errores tales como corrientes de impurezas, pérdidas óhmicas y efectos de transporte de masa hacen que estas mediciones sean difíciles. En cambio, los valores de j_0 se extraen normalmente de medidas con sobretensiones elevadas.

- Cuando η_{act} es grande, mayor de 50–100 mV a temperatura ambiente o, más fundamentalmente, cuando $j \gg j_0$, el segundo término de la exponencial en la ecuación de Butler-Volmer se vuelve insignificante. En otras palabras, la dirección directa domina en la reacción, lo que corresponde a un proceso de reacción completamente irreversible. La ecuación de Butler-Volmer se simplifica a la relación (175):

$$j = j_0 e^{anF\eta_{act}/(RT)} \quad (175)$$

que resolviéndola para η_{act} conduce a la siguiente expresión (176):

$$\eta_{act} = -\frac{RT}{anF} \ln j_0 + \frac{RT}{anF} \ln j \quad (176)$$

de forma que la gráfica de η_{act} frente a $\ln j$ debe ser una línea recta. La determinación de j_0 y α es posible ajustando la línea de η_{act} frente a $\ln j$ o $\log j$. Para obtener buenos resultados, el ajuste debería ser persistente para al menos un orden de magnitud en corriente, preferiblemente para más. Si esta ecuación es generalizada en la forma (177)

$$\eta_{act} = a + b \ln j \quad (177)$$

obtenemos la conocida como la ecuación de Tafel, y b se denomina la pendiente de Tafel. Como para la ecuación de Butler-Volmer, esta ecuación también es muy importante para la cinética electroquímica. En realidad, la ecuación de Tafel es anterior a la ecuación de Butler-Volmer. Fue primero desarrollada como una ley empírica basada en observaciones electroquímicas. Sólo mucho más tarde la teoría cinética de Butler-Volmer proporcionó una explicación para los principios básicos de la ecuación de Tafel.

En el caso de las celdas de combustible, estamos interesados principalmente en situaciones en las que se producen grandes cantidades de corriente neta. Esta situación corresponde al caso de un proceso de reacción irreversible en el que domina la dirección de reacción hacia adelante. Por tanto, la segunda simplificación de la ecuación de Butler-Volmer (la ecuación de Tafel) resulta más útil en la mayoría de las situaciones.

Un ejemplo de un gráfico de Tafel mostrando el comportamiento lineal de η frente a $\ln j$ de una típica reacción electroquímica se muestra en la figura 106. A altos sobrevoltajes, la ecuación lineal de Tafel se aplica muy bien a la curva. Sin embargo, a bajos sobrevoltajes, la aproximación de Tafel se desvía de la cinética de Butler-Volmer.

Mediante la pendiente y la intersección del ajuste lineal a esta gráfica con el eje de abscisas se puede calcular j_0 y α .

Como habíamos referido a altos niveles de sobrevoltaje, el aumentar la temperatura puede disminuir la densidad de corriente. ¿Cómo es esto posible? Mientras que el aumento de temperatura incrementa j_0 , tiene el efecto contrario sobre el sobrevoltaje de activación. A niveles de sobrevoltaje suficientemente altos, este mal efecto de la temperatura en realidad supera al buen efecto de la temperatura. Comoquiera que esta reversión solo ocurre a altos niveles de sobrevoltaje, podemos usar la aproximación de Tafel de la ecuación de Butler-Volmer (175) para discutir más a fondo la situación.

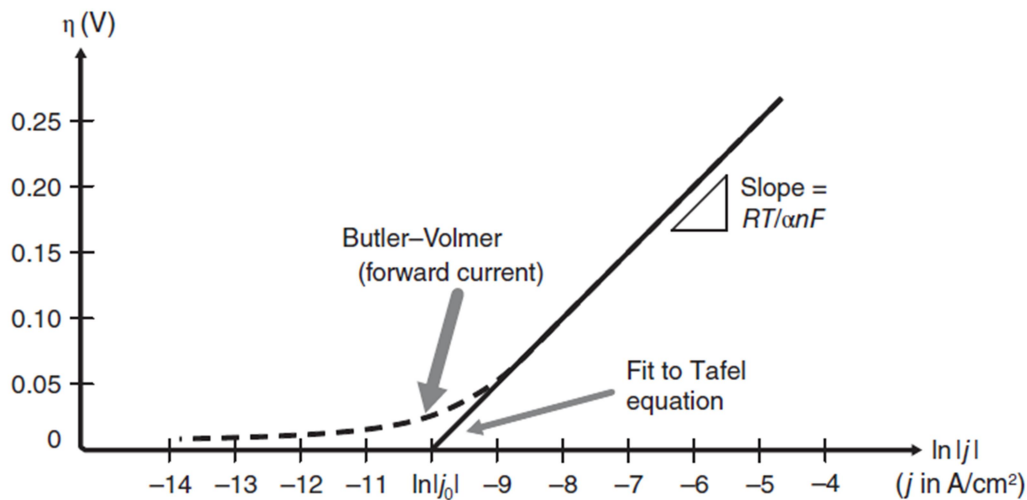


Figura 106 - La representación $j - \eta$ de una hipotética reacción electroquímica [11].

Si luego incorporamos el efecto de temperatura de j_0 y agrupamos todos los términos de los elementos no dependientes de la temperatura en una constante, A , obtenemos la ecuación (176):

$$j = Ae^{-\Delta G_1^\ddagger/RT} e^{\alpha n F \eta_{act}/(RT)} \quad (176)$$

A partir de esta última ecuación, es evidente que la densidad de corriente j aumentará con el incremento de la temperatura cuando $\alpha n F \eta_{act} < \Delta G_1^\ddagger$, pero la densidad de corriente disminuirá con el incremento de la temperatura cuando $\alpha n F \eta_{act} > \Delta G_1^\ddagger$. En otras palabras, para niveles superiores del sobrevoltaje de activación a $\Delta G_1^\ddagger/\alpha n F$, aumentar la temperatura ya no es útil; al contrario, hace que la densidad de corriente disminuya. Este efecto sutil de la temperatura rara vez se ve experimentalmente. Otros efectos positivos de aumentar la temperatura (como mejoras en la conductividad iónica y el transporte de masa) generalmente superan este efecto cinético de reacción. No obstante, el fenómeno proporciona un interesante comentario al margen que destaca la complejidad de la cinética de las reacciones electroquímicas.

Como se mencionó anteriormente, la ecuación de Butler-Volmer se aplica en general a todas las reacciones electroquímicas. Las variaciones entre diferentes reacciones se pueden tratar en términos de variaciones en los parámetros cinéticos α , j_0 y n . Cinéticas de reacción lentas (valores bajos de α y j_0) dan lugar a graves penalizaciones en el rendimiento, mientras que las cinéticas de reacción rápidas (valores altos de α y j_0) resultan en disminuciones menores del rendimiento. Como ejemplo, considere la celda de

combustible básica H_2-O_2 . En una celda de combustible H_2-O_2 , la cinética de la HOR es extremadamente rápida, mientras que la cinética de la ORR es extremadamente lenta. Por lo tanto, la mayor parte de la pérdida por sobrevoltaje de activación se producen en el cátodo, donde tiene lugar la ORR. La diferencia entre las pérdidas por activación del ánodo y el cátodo en una celda de combustible típica de H_2-O_2 de baja temperatura se ilustran en la figura 107.

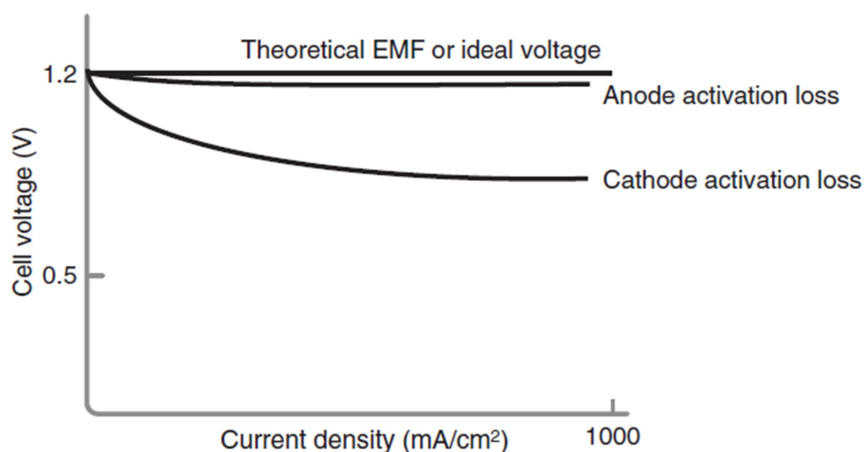


Figura 107 - Contribuciones relativas a la pérdida de activación del ánodo de la pila de combustible H_2-O_2 frente al cátodo. La mayor parte de la pérdida por sobrevoltaje de activación se produce en el cátodo debido a la lentitud de la cinética de la reducción del oxígeno [11].

La ORR es lenta porque es complicada. La finalización de la ORR requiere de muchas etapas individuales y de una reorganización molecular significativa. En comparación con ella, la HOR es relativamente sencilla. El contraste entre la cinética de H_2 y O_2 se destaca si se analizan los valores de j'_0 para las HOR y ORR en una variedad de superficies metálicas. Aunque las superficies de Pt son más activas para ambas reacciones, los valores de j'_0 para las ORR siguen siendo al menos seis órdenes de magnitud más bajas que para las HOR. Además, la mayoría de las celdas de combustible funcionan con aire en lugar de oxígeno puro. Aunque hemos visto que la operación con aire no causa una penalización termodinámica significativa, sí causa una penalización cinética. Debido a que la concentración de oxígeno aparece en la ecuación de Butler-Volmer o en la ecuación para j_0 (según la versión de la ecuación de Butler-Volmer que elija), la operación con aire (que es sólo aporta aproximadamente una quinta parte de oxígeno) causa una penalización cinética adicional 5 veces mayor en comparación con la operación con oxígeno puro. Debido a que la HOR es sencilla y cinéticamente más rápida, hay una ventaja cinética significativa al utilizar como combustible el hidrógeno. Cuando se utilizan combustibles de hidrocarburos más complejos, la cinética del ánodo se vuelve tan complicada y lenta como la cinética del cátodo, si no más complicada. Además, los combustibles que contienen carbono tienden a generar productos intermedios indeseables que envenenan la celda de combustible. El más grave de estos para las celdas de combustible de baja temperatura es el CO. El monóxido de carbono se absorbe permanentemente sobre el platino, obstruyendo los sitios de reacción. La superficie de Pt pasivado con CO queda así envenenada y las reacciones electroquímicas deseadas ya no ocurren. Muchos de estos problemas cinéticos se resuelven en pilas de combustible de alta temperatura. Para las SOFC, el CO puede actuar como combustible más que como veneno. Además, la alta temperatura mejora la cinética del oxígeno, reduciendo drásticamente las pérdidas por activación del oxígeno.

La reactividad de los hidrocarburos también mejora la cinética. Incluso en celdas de combustible de alta temperatura, sin embargo, puede ocurrir un envenenamiento, más notablemente un envenenamiento provocado por el azufre y la coquización del carbono, que ocurre cuando depósitos de carbono son desarrollados por los combustibles de hidrocarburos acumulándose en las superficies del electrodo y del catalizador. No solo la cinética de reacción de la celda de combustible cambia según el tipo de combustible y la temperatura, también cambia según el tipo de electrolito utilizado. Si se compara la reacción de oxidación del hidrógeno en una celda de combustible de electrolito de membrana de polímero (ácido), donde H^+ es el portador de la carga, con la reacción de oxidación del hidrógeno en una celda de combustible alcalina (AFC), donde el OH^- es el portador de carga, o con la reacción de oxidación del hidrógeno en una SOFC, donde el O_2^- es el portador de carga se llega a la conclusión que las diferencias en la química de reacción y la temperatura para estos tipos de pilas de combustible significan que se utilizan diferentes catalizadores. Para pilas de combustible ácidas de baja temperatura (PEMFC y PAFC) se utiliza un catalizador a base de Pt. Para las AFC, se pueden utilizar catalizadores a base de níquel. Para las SOFC, se utilizan catalizadores a base de níquel o a base de cerámica [11].

Como hemos visto, las pérdidas de activación se minimizan maximizando la densidad de corriente de intercambio. Dado que la densidad de la corriente de intercambio depende de forma importante del material del catalizador y del área de la superficie de reacción total, el diseño del electrodo-catalizador se centra en estos dos parámetros con el objetivo de lograr un rendimiento óptimo. Para maximizar el área de la superficie de reacción, se fabrican electrodos nanoestructurados altamente porosos para lograr un contacto íntimo entre los poros en fase gaseosa, el conductor eléctrico del electrodo y el electrolito conductor de los iones. Esta nanoestructuración es un intento deliberado para maximizar el número total de los sitios de reacción en la celda de combustible. En la literatura sobre las celdas de combustible, estos sitios de reacción a menudo se denominan zonas de triple fase o límites de triple fase (TPB). Este nombre se refiere al hecho de que las reacciones en la celda de combustible solo pueden ocurrir donde las tres importantes fases (electrolito, gas y regiones catalizadoras conectadas eléctricamente) están en contacto. El TPB es donde ocurre toda la acción. Un esquema simplificado de los TPB se muestra en la figura 108.

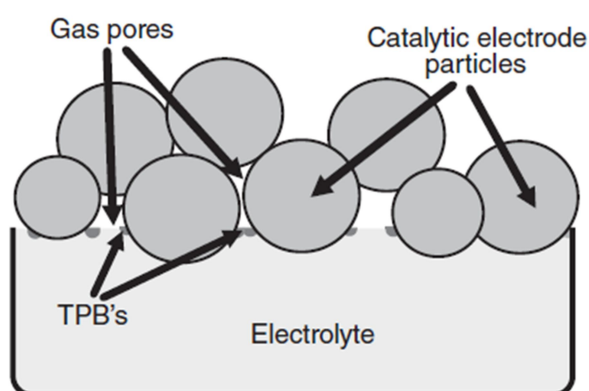


Figura 108 - Esquema simplificado de la interfaz electrodo-electrolito en una celda de combustible, que ilustra las zonas de reacción TPB en las que se cruzan las partículas de electrodo catalíticamente activas, la fase del electrolito y los poros del gas [11].

El segundo parámetro, el material óptimo para el catalizador, depende de la química de la pila de combustible y la temperatura de funcionamiento. Los principales requisitos para un catalizador incluyen:

- Alta resistencia mecánica.
- Alta conductividad eléctrica.
- Baja corrosión.
- Alta porosidad.
- Facilidad de fabricación.
- Alta actividad catalítica (alta j_0).

Para una PEMFC, el platino o las aleaciones basadas en platino son actualmente los catalizadores más conocidos. Para las pilas de combustible de alta temperatura, a menudo se utilizan catalizadores a base de níquel o cerámica.

El diseño de nuevos catalizadores es un área de intensa investigación. Los enfoques de la mecánica cuántica para la simulación y el diseño de catalizadores están siendo ampliamente utilizados. Independientemente del tipo de catalizador, el espesor de la capa del catalizador es otra variable que requiere una cuidadosa atención. En la práctica, el espesor de la mayoría de las capas de catalizador de una celda de combustible es entre ~ 10 y $50 \mu m$. Si bien se prefiere una capa delgada para una mejor difusión del gas y utilización del catalizador, una capa más gruesa incorpora una mayor carga de catalizador y presenta más TPB. Por lo tanto, la optimización de la capa de catalizador requiere de un delicado equilibrio entre el transporte de masa y lo concerniente sobre la actividad catalítica. Normalmente, la capa del catalizador está reforzada por una capa de soporte del electrodo poroso más gruesa. En una PEMFC, esta capa de soporte del electrodo se llama capa de difusión de gas (GDL). La GDL protege la estructura del catalizador, a menudo delicada, proporcionando una resistencia mecánica, que permite un acceso más fácil al catalizador y mejora la conductividad eléctrica. Los soportes de electrodos típicamente se fabrican en un rango de espesor de 100 a $400 \mu m$. Al igual que con la capa de catalizador, un soporte de electrodo más delgado generalmente proporciona un mejor acceso del gas, pero también puede presentar una mayor resistencia eléctrica o una disminución de la resistencia mecánica. Los detalles del diseño de electrodo catalizador varían según el tipo de celda de combustible.

Elegir el catalizador adecuado para una reacción química determinada, como la ORR en el cátodo de una celda de combustible o la HOR en el ánodo es de vital importancia para hacer que las celdas de combustible sean competitivas. Un principio cualitativo computacionalmente accesible que proporciona información útil sobre las compensaciones entre los diferentes materiales catalíticos es el principio de Sabatier. El principio de Sabatier establece que hay un rendimiento catalítico óptimo (actividad catalítica) dependiendo o según la fuerza de adhesión entre un catalizador y las especies químicas reactivas que alberga. Una superficie catalítica que se une a las especies que reaccionan con demasiada fuerza ralentizará la frecuencia de recambio de reactivos y productos de reacción. Bloquea la superficie. Alternativamente, si las especies que reaccionan apenas están unidas a la superficie del catalizador (es decir, si la especie está unida demasiado débil), el catalizador no puede hacer su trabajo y se producirán pocas reacciones químicas, o ninguna. La actividad catalítica se puede cuantificar como la velocidad a la que ocurren las reacciones químicas en la superficie de un catalizador. Se puede medir en moles de producto producido por segundo por unidad de área de superficie (o por unidad de masa) de catalizador. La actividad catalítica también se puede cuantificar en términos de un parámetro más fundamental conocido como frecuencia de rotación, que es una medida de la velocidad de reacción (reacciones por segundo) por sitio individual catalíticamente activo. El principio de Sabatier se puede descubrir trazando

la frecuencia de rotación (actividad) frente a la fuerza de adhesión como se muestra en la figura 109. Cuando un número de posibles diferentes materiales catalíticos se trazan juntos de esta manera, se produce una curva característica de tipo volcán, con un máximo en la actividad catalítica que se produce a un valor intermedio de la fuerza de adhesión de la especie reaccionante. Porque podemos calcular la fuerza de adherencia utilizando la mecánica cuántica, las curvas tipo volcán en la actualidad se reproducen y predicen rutinariamente por cálculos DFT. Por lo tanto, esta técnica es significativamente prometedora para el descubrimiento de materiales catalíticos mejorados de una manera rentable.

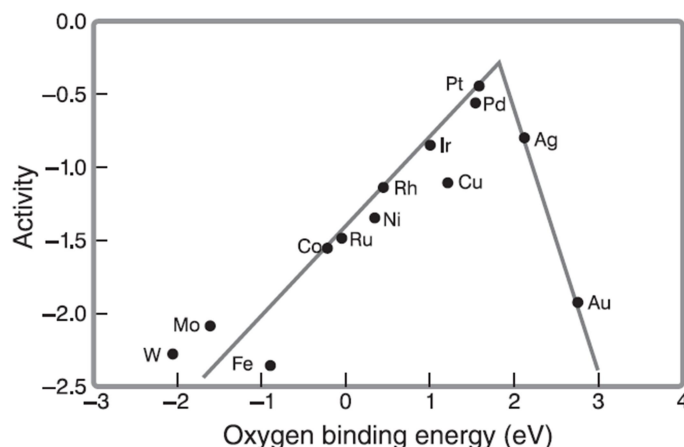


Figura 109 - Diagrama de volcán que muestra que los materiales con fuerzas de absorción de especies de reacción intermedias producen la actividad catalítica más alta para la reacción de reducción de oxígeno. El platino y paladio están en lo alto de la curva [11].

Comprender el papel del catalizador en una celda de combustible es crucial para diseñar la próxima generación de sistemas de pilas de combustible. Como ya se ha apuntado, prácticamente todos los PEMFC actuales dependen de la disponibilidad de platino o aleaciones de platino como materiales catalíticos. Desafortunadamente, el platino es escaso y caro. Esto está provocando el impulso hacia el diseño de catalizadores más novedosos. La mayoría de los catalizadores hasta la fecha se han descubierto con un enfoque de prueba y error. Considerando el vasto espacio de combinaciones de materiales, sin embargo, es esperable y bastante probable que mejores catalizadores sean descubiertos. Desafortunadamente, encontrar catalizadores óptimos por ensayo y error también consume mucho tiempo y es caro. Afortunadamente, un enfoque sistemático más rentable que involucra la simulación seguida de la verificación experimental se ha hecho posible recientemente. Para las celdas de combustible, este enfoque de simulación temprana puede ayudar a identificar nuevos sistemas de materiales con equivalentes o posiblemente mejores rendimientos catalíticos en comparación con el platino. Las herramientas modernas de simulación de la mecánica cuántica jugarán un papel clave en esta búsqueda, una comprensión especializada de su capacidad será importante para la próxima generación de científicos e ingenieros de celdas de combustible.

3.3.14. Transporte de carga en las celdas de combustible.

Anteriormente la cinética de reacción detalló uno de los pasos más fundamentales en la generación electroquímica de electricidad: la producción y consumo de carga a través de semirreacciones electroquímicas. Ahora abordaremos un paso igualmente importante

en la generación electroquímica de electricidad: el transporte de carga, que completa el circuito en un sistema electroquímico, moviendo las cargas del electrodo donde se producen al electrodo donde se consumen. Hay dos tipos principales de especies cargadas: electrones e iones. Dado que ambos, electrones y los iones están involucrados en las reacciones electroquímicas, ambos tipos de carga deben ser transportados. El transporte de electrones frente a los iones es fundamentalmente diferente, principalmente debido a la gran diferencia de masa entre los dos. En la mayoría de las celdas de combustible, el transporte de carga iónico es mucho más difícil que el transporte de carga electrónico; por lo tanto, nos preocupa principalmente la conductividad iónica. La resistencia al transporte de carga da como resultado una pérdida de voltaje para las celdas de combustible. Debido a que esta pérdida de voltaje obedece a la ley de Ohm, se denomina pérdida óhmica. Las pérdidas óhmicas de las celdas de combustible se minimizan haciendo que los electrolitos sean lo más delgados posible y empleando materiales de alta conductividad. La búsqueda de materiales de alta conductividad iónica conlleva el estudio de los mecanismos fundamentales del transporte de carga iónica y una revisión de las clases de materiales electrolíticos más importantes.

La velocidad a la que las cargas se mueven a través de un material se cuantifica en términos de flujo (denotado con el símbolo J). El flujo mide la cantidad de una determinada cantidad que fluye a través de un material por unidad de área por unidad de tiempo. Un típico flujo es el flujo molar ($\text{mol}/(\text{cm}^2\text{s})$). El flujo de carga es un tipo especial de flujo que mide la cantidad de carga que fluye a través de un material por unidad de área y por unidad de tiempo. Las unidades típicas para el flujo de carga son $C/(\text{cm}^2\text{s}) = A/\text{cm}^2$. A partir de estas unidades, puede reconocerse que el flujo de carga es lo mismo que la densidad de corriente. Denotamos el flujo de carga mediante el símbolo j . Mediante la cantidad $z_i F$ podemos convertir el flujo molar \dot{n} a flujo de carga j , donde z_i es el número de carga para las especies portadoras de carga y F es la constante de Faraday obtenemos la ecuación (177):

$$j = z_i F \dot{n} \quad (177)$$

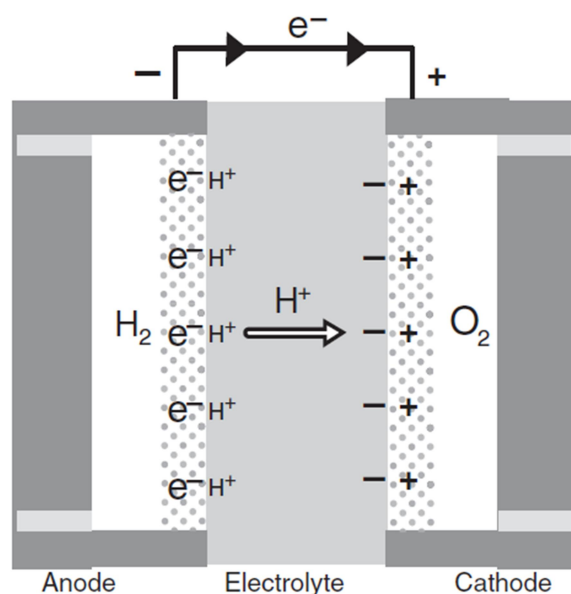


Figura 110 - En una pila de combustible de $\text{H}_2\text{-O}_2$, la acumulación de protones/electrones en el ánodo y el agotamiento de los protones/electrones en el cátodo conducen a gradientes de voltaje que impulsan el transporte de carga [11].

En todos los materiales, debe actuar una fuerza sobre los portadores de carga (es decir, los electrones o iones móviles en el material) para que se produzca el transporte de carga. Si no hay fuerza actuando sobre ellos, no hay ninguna razón para que se muevan. La ecuación gobernante para el transporte puede ser generalizada (en una dimensión) como (178):

$$J_i = \sum_k M_{ik} F_k \quad (178)$$

donde J_i representa el flujo de la especie i , F_k son las diferentes fuerzas actuando sobre i , y M_{ik} son los coeficientes de acoplamiento entre fuerza y flujo. Los coeficientes de acoplamiento reflejan la capacidad relativa de una especie para responder a una fuerza dada con movimiento así como también la resistencia efectiva de la fuerza motriz por sí misma. Los coeficientes de acoplamiento son por tanto una propiedad tanto de la especie que se mueve como del material a través del cual se mueve. Esta ecuación general es válida para cualquier tipo de transporte (carga, calor, masa, etc.). En las celdas de combustible, hay tres fuerzas impulsoras principales que dan lugar al transporte de carga: fuerzas eléctricas (representadas por un gradiente de potencial eléctrico dV/dx), fuerzas impulsoras químicas (representado por un gradiente de potencial químico $d\mu/dx$) y fuerzas mecánicas (representadas por un gradiente de presión dp/dx). Como ejemplo de cómo estas fuerzas dan lugar al transporte de carga en una celda de combustible, consideramos la ya conocida PEMFC hidrógeno-oxígeno (ver figura 110). Cuando el hidrógeno reacciona en esta celda de combustible, los protones y electrones se acumulan en el ánodo, mientras que los protones y electrones se consumen en el cátodo. La acumulación/agotamiento de electrones en los dos electrodos crea un gradiente de potencial, que impulsa el transporte de electrones desde el ánodo al cátodo. En el electrolito, la acumulación/agotamiento de protones crea tanto un gradiente de voltaje como un gradiente de concentración. Estos gradientes acoplados impulsan el transporte de protones desde el ánodo al cátodo. En los electrodos metálicos, solo un gradiente de potencial impulsa el transporte de carga de electrones. Sin embargo, en el electrolito, un gradiente de concentración (potencial químico) y un gradiente de potencial eléctrico producen el transporte iónico. ¿Cómo se sabe cuál de estas dos fuerzas impulsoras es más importante? En casi todas las situaciones, la fuerza impulsora eléctrica domina el transporte de iones por la celda de combustible. En otras palabras, el efecto eléctrico de la acumulación/agotamiento de los protones son mucho más importantes para el transporte de carga que el efecto de la concentración química de los protones acumulados/agotados. En el caso de que el transporte de carga esté dominado por fuerzas impulsoras eléctricas, la ecuación (178) se puede reescribir para obtener la ecuación (179):

$$j = \sigma \frac{dV}{dx} \quad (179)$$

donde j representa el flujo de carga (no molar), dV/dx es el campo eléctrico que proporciona la fuerza impulsora para el transporte de carga, y σ es la conductividad, que mide la propensión de un material para permitir que la carga fluya en respuesta a un campo eléctrico. En ciertas situaciones raras, tanto los efectos de la concentración como los efectos del potencial eléctrico pueden llegar a ser importantes; luego en estos casos, las ecuaciones de transporte de carga se vuelven considerablemente más difíciles. Al comparar la ecuación (179) con la ecuación (178), es evidente que la conductividad σ no es nada más que el nombre del coeficiente de acoplamiento que describe cómo el flujo y las fuerzas eléctricas están relacionadas. El coeficiente de acoplamiento relevante que describe el transporte debido a un gradiente de potencial químico (concentración) se llama difusividad. Para el gradiente del transporte por presión, el coeficiente de

acoplamiento relevante se llama viscosidad. Estos procesos de transporte se resumen en la tabla 6 usando cantidades de flujo molar.

Tabla 6 – Resumen de los procesos de transporte para el transporte de carga.

Proceso de transporte	Fuerza impulsora	Coefficiente de acoplamiento	Ecuación
Conducción eléctrica	Gradiente de potencial eléctrico, dV/dx	Conductividad σ	$J = \frac{\sigma}{ z_i F} \frac{dV}{dx}$
Difusión	Gradiente de concentración, dc/dx	Difusividad D	$J = -D \frac{dc}{dx}$
Convección	Gradiente de presión, dp/dx	Viscosidad μ	$J = \frac{Gc}{\mu} \frac{dp}{dx}$

Desafortunadamente, el transporte de carga no es un proceso sin pérdidas. Ocurre con un coste. Para las celdas de combustible, la penalización por el transporte de carga es una pérdida de voltaje de la celda. ¿Por qué resulta el transporte de carga en una pérdida de voltaje? La respuesta es porque los conductores de las pilas de combustible no son perfectos, tienen una resistencia intrínseca al flujo de carga. Considerando el conductor uniforme que se muestra en la figura 111, este conductor tiene un área constante de sección transversal A y longitud L . Aplicando nuestra ecuación de transporte de carga (179) a esta geometría de conductor obtenemos la ecuación (180):

$$j = \sigma \frac{V}{L} \quad (180)$$

que resuelta para V da la ecuación (181):

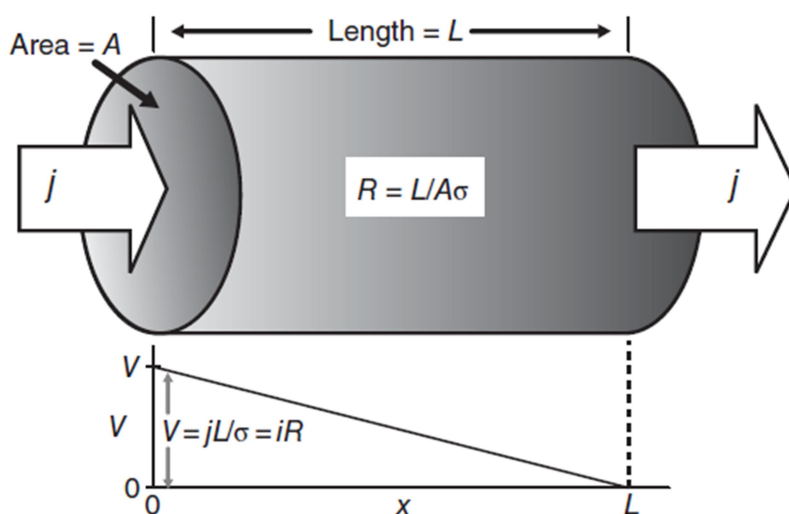


Figura 111 - Ilustración del transporte de carga a lo largo de un conductor uniforme de área transversal A , longitud L y conductividad σ [11].

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

$$V = j \left(\frac{L}{\sigma} \right) \quad (181)$$

Se puede reconocer que esta ley es igual a la ley de Ohm: $V = iR$. De hecho, dado que el flujo de carga (densidad de corriente) y la corriente están relacionados por $i = jA$, podemos reescribir la ecuación (181) para dar la ecuación (182):

$$V = i \left(\frac{L}{A\sigma} \right) = iR \quad (182)$$

donde identificamos la cantidad $L/A\sigma$ como la resistencia R de nuestro conductor. El voltaje V en esta ecuación representa el voltaje que debe aplicarse para transportar carga a una velocidad dada por i . Por lo tanto, este voltaje representa una pérdida: es el voltaje que se gasta, o se sacrifica, para realizar el transporte de carga. Esta pérdida de voltaje surge debido a nuestra resistencia intrínseca del conductor al transporte de carga, tal como se expresa por $1/\sigma$. Debido a que esta pérdida de voltaje obedece a la ley de Ohm, la llamamos pérdida óhmica. Como pérdida por sobrevoltaje en la activación (η_{act}) introducida anteriormente, le damos a esta pérdida de voltaje el símbolo η , específicamente, la etiquetamos como η_{ohm} para distinguirlo de η_{act} . Reescribiendo la ecuación (182) para reflejar nuestra nomenclatura e incluir explícitamente tanto la contribución electrónica (R_{elec}) como la iónica (R_{ion}) a las resistencias para la celda de combustible conduce a la expresión (183):

$$\eta_{ohm} = iR_{ohm} = i(R_{elec} + R_{ion}) \quad (183)$$

Debido a que el transporte de carga iónica tiende a ser más difícil que el transporte de carga electrónica, la contribución iónica a R_{ohm} tiende a dominar. La dirección del gradiente de voltaje en el electrolito de una celda de combustible en funcionamiento puede parecer no intuitivo. Como ilustra la figura 112c, aunque el voltaje general de la celda de combustible aumenta del ánodo al cátodo, el voltaje de la celda debe disminuir entre el lado del ánodo del electrolito y el lado del cátodo del electrolito para proporcionar una fuerza impulsora para el transporte de la carga.

Como implica la ecuación (183), el transporte de carga disminuye linealmente con el voltaje de operación de la celda de combustible a medida que aumenta la corriente. La figura 113 ilustra este efecto. Obviamente, si se es capaz de disminuir la resistencia de la pila de combustible, el rendimiento de la celda de combustible mejorará. La resistencia de la celda de combustible exhibe varias propiedades importantes. Primero, la resistencia es dependiente de la geometría. La resistencia de celda de combustible cambia en relación con el área, para normalizar este efecto, las resistencias específicas de área se utilizan para comparar las celdas de combustible de tamaños diferentes. La resistencia de las celdas de combustible también aumentan con el espesor; por esta razón, los electrolitos de la pila de combustible generalmente se hacen lo más delgados posible. Además, las resistencias de las pilas de combustible son aditivas; las pérdidas debidas a las resistencias que ocurren en diferentes lugares dentro de una celda de combustible se pueden sumar en serie. Una investigación de las diversas contribuciones a la resistencia de las pilas de combustible revela que el componente iónico (electrolito) de la pila de combustible suele dominar la resistencia. Por lo tanto, se pueden conseguir mejoras en el rendimiento mediante el desarrollo de mejores conductores iónicos.

Dado que las celdas de combustible generalmente se comparan por unidad de área utilizando la densidad de corriente en lugar de la corriente, generalmente es necesario usar resistencias de celda de combustible normalizadas por área cuando se habla de pérdidas óhmicas. La resistencia normalizada de área, también conocida como

resistencia específica de área (ASR), lleva unidades de Ωcm^2 . Al usar la ASR, las pérdidas óhmicas se pueden calcular a partir de la densidad de corriente mediante:

$$\eta_{ohm} = j(ASR_{ohm}) \quad (184)$$

donde ASR_{ohm} es la ASR de la pila de combustible. La resistencia específica por área explica el hecho de que la resistencia de las celdas de combustible cambia con el área,

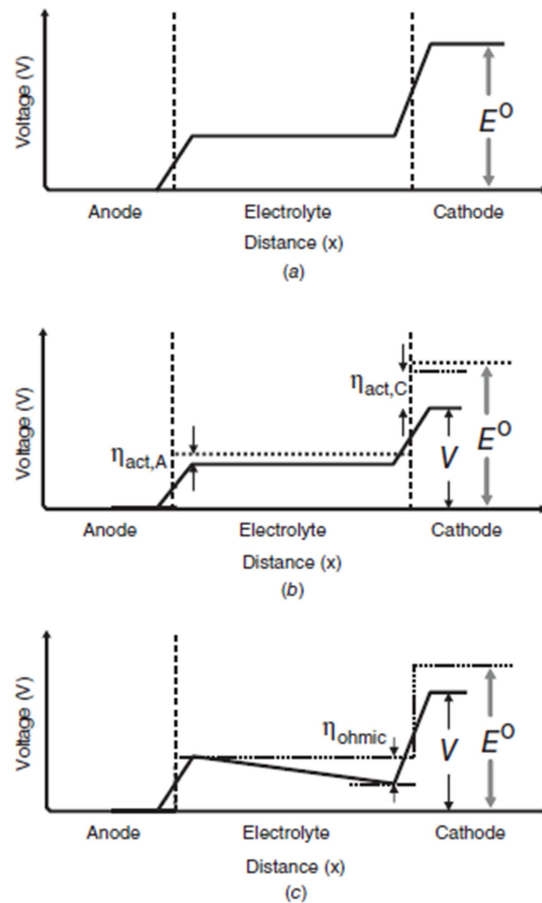


Figura 112 - (a) Perfil de voltaje hipotético de una celda de combustible en equilibrio termodinámico; (b) Efecto de pérdidas de activación en el ánodo y cátodo en el perfil de voltaje de la celda de combustible; (c) Efecto de las pérdidas óhmicas en el perfil de voltaje de la celda de combustible [11].

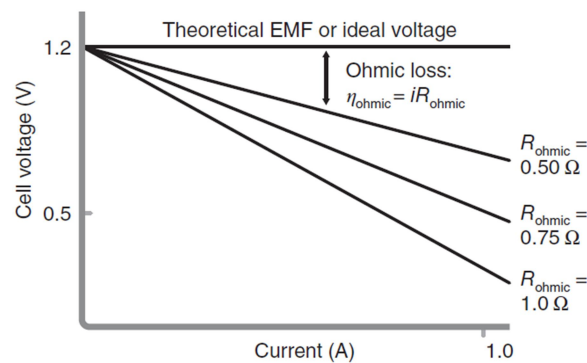


Figura 113 - Efecto de la pérdida óhmica sobre el rendimiento de la pila de combustible [11].

lo que permite que las celdas de combustible de diferentes tamaños sean comparables. Se calcula multiplicando la resistencia óhmica R_{ohm} de una pila de combustible por su área de modo que tenemos la expresión (185):

$$ASR_{ohm} = A_{celda} R_{ohm} \quad (185)$$

Porque una celda de combustible grande tiene mucha más área para fluir corriente a través de una pequeña celda de combustible, su resistencia es mucho menor. Sin embargo, si hablamos por unidad de área, sus resistencias deben ser aproximadamente las mismas; por lo tanto, la resistencia de la celda de combustible grande debe multiplicarse por su área.

Analizando la misma ecuación (182), es evidente que la resistencia aumenta no solo con el área de la sección transversal del conductor, sino también con la longitud del conductor. Si normalizamos la resistencia usando la ASR, entonces obtenemos la ecuación (186):

$$ASR = \frac{L}{\sigma} \quad (186)$$

Cuanto más corta sea la longitud del conductor L , menor será la resistencia. La conductividad iónica es órdenes de magnitud más baja que la conductividad electrónica de los metales, por lo que es esencial minimizar la resistencia del electrolito de la celda de combustible, queremos el camino más corto posible para los iones entre el ánodo y el cátodo. Los electrolitos de celdas de combustible, por lo tanto, están diseñados para ser lo más delgados posible. Aunque reducir el espesor del electrolito mejora el rendimiento de la celda de combustible, existen varios problemas prácticos que limitan cómo de delgado se puede fabricar electrolito. Las limitaciones más importantes son las siguientes:

- Integridad mecánica. Para los electrolitos sólidos, la membrana no se puede hacer tan delgada, ya que corre el riesgo de romperse o desarrollar poros. La falla de la membrana puede resultar en una catastrófica mezcla de combustible y oxidante.
- No uniformidades. Incluso los electrolitos mecánicamente sólidos y sin poros pueden fallar si el espesor varía considerablemente a lo largo de la celda de combustible. Las áreas delgadas de electrolitos pueden volverse puntos calientes que están sujetos a un rápido deterioro y fallo.
- Cortocircuito. Los electrolitos extremadamente delgados (sólidos o líquidos) corren el riesgo de cortocircuito eléctrico, especialmente cuando el espesor del electrolito es del mismo orden de magnitud que el de la rugosidad del electrodo.
- Cruce de combustible. A medida que se reduce el espesor del electrolito, el cruce de reactivos puede incrementarse. Esto conduce a una pérdida parasitaria indeseable, que eventualmente puede llegar a ser tan grande que disminuir más el espesor sería contraproducente.
- Resistencia de contacto. Parte de la resistencia del electrolito está asociada con la interfaz entre el electrolito y el electrodo. Esta resistencia de contacto es independiente del espesor del electrolito.
- Ruptura dieléctrica. El límite físico último para el espesor de electrolitos sólidos es dado por las propiedades de la ruptura dieléctrica del electrolito. Este límite se alcanza cuando el electrolito se hace tan delgado que el campo eléctrico a través de la membrana excede el campo de ruptura dieléctrica del material.

Para la mayoría de los materiales de electrolitos sólidos, el límite máximo de espesor, como predice el campo de ruptura dieléctrica, es del orden de varios nanómetros. Sin embargo, las otras limitaciones prácticas enumeradas anteriormente limitan actualmente el espesor alcanzable a aproximadamente 10-100 μm , dependiendo del electrolito.

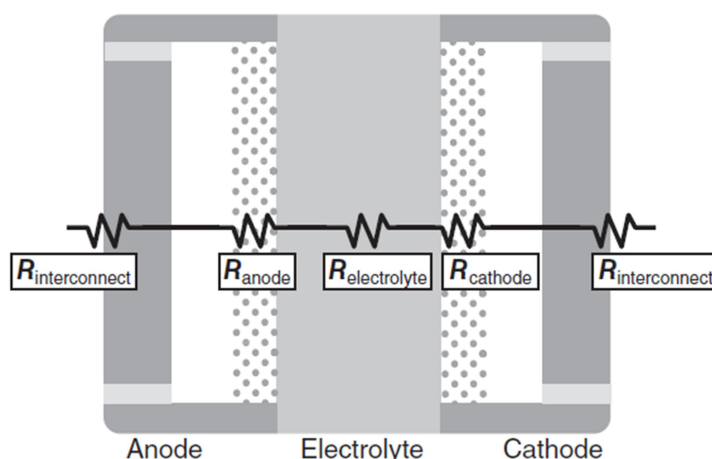


Figura 114 - La resistencia óhmica total presentada por una pila de combustible es en realidad una combinación de resistencias, cada una atribuida a diferentes componentes de la pila de combustible [11].

Como ilustra la figura 114, la resistencia óhmica total presentada por una celda de combustible es en realidad una combinación de resistencias provenientes de diferentes componentes del dispositivo. Dependiendo de cuánta precisión se necesita, es posible asignar resistencias individuales a las interconexiones, electrodo de ánodo, electrodo de cátodo, capa de catalizador de ánodo, capa de catalizador de cátodo, electrolito, etc. También es posible atribuir resistencias de contacto asociadas con las interfaces entre las diversas capas en la pila de combustible. Debido a que la corriente producida por la pila de combustible debe fluir en serie a través de todas de estas regiones, la resistencia total de la pila de combustible es simplemente la suma de todas las resistencias individuales. Desafortunadamente, experimentalmente es muy difícil distinguir entre las diversas fuentes de pérdida de resistencia. Podría pensarse que podría ser una tarea experimental relativamente fácil medir la resistencia de cada componente en una pila de combustible (por ejemplo, los electrodos, las estructuras de flujo, las interconexiones, la membrana) antes de ensamblarlos juntos en un dispositivo. Sin embargo, tales mediciones nunca reflejan completamente la verdadera resistencia total de un dispositivo de pila de combustible. Las variaciones en las resistencias de contacto, los procesos de ensamblaje y las condiciones de operación hacen que la resistencia total de la pila de combustible sea difícil de predecir. Estos factores hacen que la caracterización de las pilas de combustible sea extremadamente desafiante, y es por esto que hay que enfatizar la necesidad de la caracterización in situ de las pilas de combustible. A pesar de las dificultades experimentales que implica identificar todas las fuentes de pérdidas de resistencia de la pila de combustible, el electrolito produce la mayor pérdida de resistencia para la mayoría de los dispositivos de pila de combustible.

Los mejores electrolitos empleados en las celdas de combustible tienen conductividades iónicas de alrededor de $0,10 \Omega^{-1}cm^{-1}$. Incluso con un espesor de $50 \mu m$ (muy delgado), esto produce un ASR de $0.05 \Omega cm^2$. En contraste, un electrodo de tela de carbono poroso de $50 \mu m$ de espesor tendría un ASR de menos de $5 \times 10^{-6} \Omega cm^2$. Este ejemplo ilustra cómo suele dominar la resistencia de los electrolitos en las celdas de combustible. Las celdas de combustible bien diseñadas tienen un ASR total en el rango de $0.05-0.10 \Omega cm^2$, y la resistencia del electrolito suele representar la mayor parte del total. Si el espesor del electrolito no puede reducirse, la disminución de la pérdida óhmica depende de encontrar conductores iónicos de alto σ . Desafortunadamente, el desarrollo de los conductores iónicos satisfactorios es un desafío. Las tres clases de electrolitos más utilizados son los acuosos, poliméricos y cerámicos. Los mecanismos de

conductividad y las propiedades de los materiales de estas tres clases de electrolitos son bastante diferentes.

La conductividad cuantifica la capacidad de un material para permitir el flujo de carga cuando es impulsado por un campo eléctrico. En otras palabras, la conductividad es una medida de qué tan bien se adapta un material al transporte de carga. La conductividad de un material está influenciada por dos factores principales: cuantos portadores están disponibles para el transporte de la carga y la movilidad de esos portadores dentro del material. La siguiente ecuación (187) define σ en esos términos:

$$\sigma_i = (|z_i|F)c_i u_i \quad (187)$$

donde c_i representa la concentración molar de portadores de carga (cuántos moles de portador están disponibles por unidad de volumen) y u_i es la movilidad de los portadores de carga dentro del material. La cantidad $|z_i|F$ es necesaria para convertir la concentración del portador de carga de unidades de moles a unidades de culombios. Aquí, z_i es el número de carga para el operador, la función de valor absoluto asegura que la conductividad sea siempre un número positivo y F es la constante de Faraday. Por tanto, la conductividad del material está determinada por el producto de la concentración del portador c_i y la movilidad del portador u_i . Estas propiedades, a su vez, están determinadas por la estructura y los mecanismos de conducción dentro del material.

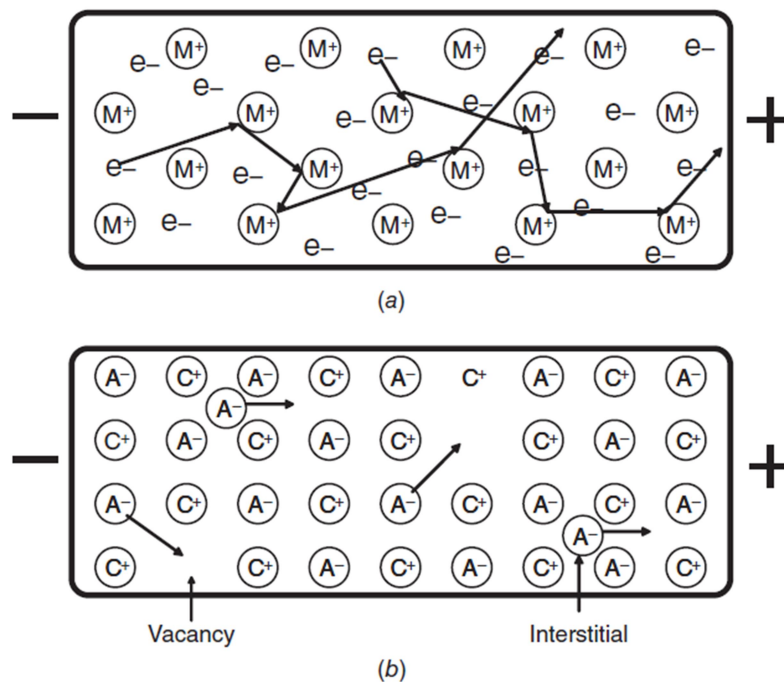


Figura 115 – Ilustración de los mecanismos de transporte de carga [11].

Hasta este momento, las ecuaciones de transporte de carga nos han permitido aplicar igualmente bien la conducción electrónica e iónica. Ahora, sin embargo, sus caminos divergirán. Debido a que los mecanismos de conducción electrónicos e iónicos son ampliamente diferentes, las conductividades electrónicas e iónicas también son bastante diferentes. Las diferencias en la naturaleza fundamental de los electrones frente a los iones conducen a diferencias en los mecanismos de conducción electrónica frente a la iónica. La figura 115 contrasta esquemáticamente un conductor electrónico típico (un metal) y un conductor iónico típico (un electrolito sólido). La figura 115a ilustra el modelo

de electrones libres de un conductor de electrones metálicos. En este modelo, los electrones de valencia asociados con los átomos del metal se desprenden de la red atómica y pueden moverse libremente por el metal. Mientras tanto, los iones metálicos permanecen intactos e inmóviles. Los electrones de valencia libres constituyen un mar de cargas móviles, que son capaces de moverse en respuesta a un campo eléctrico aplicado. Por el contrario, la figura 115b ilustra el modelo de salto de un conductor iónico de estado sólido. La red cristalina de este conductor de iones consta de iones positivos y negativos, todos los cuales se fijan en posiciones cristalográficas específicas. Ocasionalmente, se producirán defectos como falta de átomos (vacantes) o átomos adicionales (intersticiales) en el material. El transporte de carga se logra mediante el salto de un sitio a otro de estos defectos a través del material. Las diferencias estructurales entre los dos tipos de conductores conducen a diferencias dramáticas en las concentraciones de portadores. En un metal, los electrones libres son abundantes, mientras que los portadores en un electrolito sólido cristalino son raros. Las diferencias en los mecanismos de transporte de carga, como se ilustra en la figura 115, también conducen a diferencias dramáticas en la movilidad del portador. Combinadas, las diferencias en la concentración de portadores y la movilidad de los portadores conducen a una imagen muy diferente para la conductividad electrónica en un metal frente a la conductividad iónica en un electrolito sólido.

Para un conductor de electrones simple, como un metal, el modelo de Drude predice que la movilidad de electrones libres en el metal estará limitada por la dispersión (de fonones, imperfecciones de la red, impurezas, etc.), dando lugar a la ecuación (188):

$$u = \frac{q\tau}{m} \quad (188)$$

donde τ da el tiempo libre medio entre eventos de dispersión, m es la masa del electrón

($m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$), y q es la carga elemental del electrón en culombios ($q = 1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$). Insertando los resultados de la movilidad de electrones (ecuación 188) en la expresión de conductividad (ecuación 187) da:

$$\sigma = \frac{|z_e F| c_e q \tau}{m} \quad (189)$$

La concentración de portadores en un metal se puede calcular a partir de la densidad de electrones libres. En general, cada átomo de metal aportará aproximadamente un electrón libre. Las densidades de empaquetamiento atómico son del orden de $10^{28} \text{ átomos/m}^3$, lo cual conduce a concentraciones de portadores del orden de 10^4 mol/m^3 . Insertando estos números típicos en la ecuación (189) nos permite calcular los valores de conductividad. El número de carga de un electrón es, por supuesto, -1 ($|z_e| = 1$). Los tiempos típicos de dispersión (en metales relativamente puros) son de 10 a 12 a 10 a 14 s. Usando $c_e \approx 10^4 \text{ mol/m}^3$ produce conductividades de electrones típicas para metales en el rango de $10^6 - 10^8 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

El proceso de salto de conducción ilustrado en la figura 115b para un conductor de iones sólidos da una expresión de movilidad muy diferente a la utilizada para un conductor de electrones metálico. La movilidad iónica del material de la figura 115b depende de la velocidad a la que pueden saltar los iones de una posición a otra dentro de la celosía. Esta velocidad de salto, como las velocidades de reacción analizadas, se activa exponencialmente. La efectividad del proceso de salto se caracteriza por la difusividad del material D que podemos calcular mediante la ecuación (190):

$$D = D_0 e^{-\Delta G_{act}/(RT)} \quad (190)$$

donde D_0 es una constante que refleja la frecuencia de intento del proceso de salto, ΔG_{act} es la barrera de activación para el proceso de salto, R es la constante del gas y T es la temperatura (K). La movilidad general de los iones en el electrolito sólido viene dada por la ecuación (191):

$$u = \frac{|z_i|FD}{RT} \quad (191)$$

donde $|z_i|$ es el número de carga del ión, F es la constante de Faraday, R es la constante del gas, y T es la temperatura (K). Insertando la expresión para la movilidad de los iones (191) en la ecuación de la conductividad (187) da la ecuación (192):

$$\sigma = \frac{c(z_i F)^2 D}{RT} \quad (192)$$

La concentración de portadores en un electrolito cristalino está controlada por la densidad de las especies de defectos móviles. La mayoría de los electrolitos cristalinos conducen a través de un mecanismo de vacantes. Estas vacantes se introducen intencionadamente en la red mediante dopaje. Los niveles máximos efectivos de dopaje de vacantes son de alrededor del 8-10%, lo que lleva a concentraciones de portadores de $10^2 - 10^3 \text{ mol/m}^3$. Las difusividades de iones típicas son del orden de 10 a $8 \text{ m}^2/\text{s}$ para electrolitos líquidos y poliméricos a temperatura ambiente, y del orden de $10 - 11 \text{ m}^2/\text{s}$ para electrolitos cerámicos a $700 - 1000^\circ\text{C}$. Las concentraciones típicas de portadores de iones son $10^3 - 10^4 \text{ mol/m}^3$ para electrolitos líquidos, $10^2 - 10^3 \text{ mol/m}^3$ para electrolitos poliméricos y $10^2 - 10^3 \text{ mol/m}^3$ para electrolitos cerámicos a $700 - 1000^\circ\text{C}$. Al insertar estos valores en la ecuación (192) se obtienen valores de conductividad iónica de 10^{-4} a $10^2 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Hay que tener en cuenta que los valores de conductividad iónica de electrolitos sólidos están muy por debajo de los valores de la conductividad electrónica para metales. Como se ha dicho anteriormente, el transporte de carga iónica tiende a ser mucho más difícil que el transporte de carga electrónica. Por lo tanto, gran parte del enfoque de las investigaciones en las celdas de combustible se centra en encontrar mejores electrolitos.

La búsqueda de mejores electrolitos ha llevado al desarrollo de tres clases de materiales como candidatos principales para pilas de combustible: electrolitos acuosos, poliméricos y cerámicos. A pesar de esta clasificación, sin embargo, cualquier electrolito de celda de combustible debe cumplir los siguientes requisitos:

- Alta conductividad iónica.
- Baja conductividad electrónica.
- Alta estabilidad (tanto en ambientes oxidantes como reductores).
- Cruce de bajo consumo de combustible.
- Resistencia mecánica razonable (si es sólida).
- Facilidad de fabricación.

Aparte del requisito de alta conductividad, el requisito de estabilidad del electrolito es a menudo el más difícil de cumplir. Es difícil encontrar un electrolito que sea estable tanto en el ambiente reductor del ánodo y en el ambiente altamente oxidante del cátodo.

Un electrolito acuoso es una disolución a base de agua que contiene iones disueltos que pueden transportar cargas. Un líquido iónico es un material que es simultáneamente líquido e iónico. Casi todas las celdas de combustible de electrolitos acuosos/líquidos utilizan un material matriz para soportar o inmovilizar el electrolito. La matriz generalmente realiza tres tareas:

1. Proporciona resistencia mecánica al electrolito.

2. Minimiza la distancia entre los electrodos evitando cortocircuitos.
3. Evita el cruce de gases reactivos a través del electrolito.

El cruce de reactivos es un problema particular para electrolitos agua/líquido (mucho más que para los electrolitos sólidos). En un electrolito líquido sin soporte, el cruce de gas reactivo puede ser grave; en estas situaciones, la presión desequilibrada o el funcionamiento a alta presión es imposible. El uso de un material matriz proporciona integridad y reduce los problemas de cruce de gas, al tiempo que permite un espesor delgado para los electrolitos (0,1 – 1,0 mm). Las pilas de combustible alcalinas utilizan electrolitos KOH acuosos concentrados, mientras que las pilas de combustible de ácido fosfórico utilizan electrolitos de H_3PO_4 acuosos concentrados o H_3PO_4 puro (un líquido iónico). Las pilas de combustible de carbonato fundido utilizan $(K/Li)_2CO_3$ fundido inmovilizado en un soporte matriz. El material $(K/Li)_2CO_3$ se funde a alrededor de 450 °C para convertirse en un electrolito líquido fundido. Por lo tanto, las MCFC deben funcionar obviamente por encima de los 450 °C. La conductividad iónica en entornos acuosos/líquidos se puede abordar mejor utilizando un modelo que controle el equilibrio fuerza/fuerza de fricción. En líquidos, un ión se acelerará bajo la fuerza de un campo eléctrico hasta que el arrastre por fricción contrarreste exactamente la fuerza del campo eléctrico. El balance entre el campo eléctrico y el arrastre por fricción determina la velocidad terminal del ion. La fuerza del campo eléctrico, F_E , está dada por la ecuación (193):

$$F_E = z_i q \frac{dV}{dx} \quad (193)$$

donde z_i es el número de carga del ion y q es la carga fundamental del electrón. La fuerza de arrastre por fricción F_D puede ser aproximada por la ley de Stokes (194) como:

$$F_D = 6\pi\mu r v \quad (194)$$

donde μ es la viscosidad del líquido, r es el radio del ión y v es la velocidad del ion. La equiparación de las dos fuerzas nos permite determinar la movilidad, u_i , que se define como la relación entre el campo eléctrico aplicado y la velocidad iónica resultante (porque la movilidad es definida como una cantidad positiva, se requiere nuevamente la inclusión del valor absoluto):

$$u_i = \left| \frac{v}{dV/dx} \right| = \frac{|z_i|q}{6\pi\mu r} \quad (195)$$

Por tanto, la movilidad está determinada por el tamaño del ión y la viscosidad del líquido. Intuitivamente, esta expresión tiene sentido: los iones voluminosos o los líquidos muy viscosos deberían conducir a una menor movilidad, mientras que los líquidos no viscosos y los iones pequeños deberían producir una mayor movilidad. Si en la expresión (187) se insertan los valores de las movilidades iónicas calculadas o bien ya tabuladas, se puede calcular la conductividad de varios electrolitos acuosos. Desafortunadamente estos cálculos son sólo precisos para disoluciones acuosas diluidas cuando la concentración de iones es baja. A alta concentración de iones (o para líquidos iónicos) fuertes interacciones eléctricas entre los iones hacen que la conductividad sea mucho más difícil de calcular. En general, la conductividad de disoluciones acuosas altamente concentradas o líquidos iónicos puros será mucho menor que el calculado por la ecuación (187).

En general, el transporte iónico en los electrolitos poliméricos sigue la relación exponencial descrita por las ecuaciones (190 y 192). Combinando estas dos ecuaciones, podemos obtener la ecuación (196):

$$\sigma T = A_{PEM} e^{-E_a/kT} \quad (196)$$

donde A_{PEM} es un factor preexponencial y E_a representa la energía de activación ($eV/\text{átomo}$) ($E_a = \Delta G_{act} / F$, donde F es la constante de Faraday). Como indica esta ecuación, la conductividad aumenta exponencialmente al aumentar la temperatura. La mayoría de los conductores de iones cristalinos y de polímeros obedece bastante bien este modelo. Para que un polímero sea un buen conductor de iones, como mínimo debe poseer las siguientes propiedades estructurales:

1. La presencia de sitios de carga fija.
2. La presencia de volumen libre (espacio abierto).

Los sitios de carga fija deben ser de carga opuesta en comparación con los iones en movimiento, asegurando que se mantenga el equilibrio de carga neta a través del polímero. Los sitios de carga fija proporcionan centros temporales donde los iones en movimiento puedan ser aceptados o liberados. En una estructura polimérica, maximizar la concentración de estos sitios de carga es fundamental para garantizar una alta conductividad. Sin embargo, la adición excesiva de cadenas laterales cargadas iónicamente degradan la estabilidad mecánica del polímero, haciéndolo inadecuado para el uso de pilas de combustible. El volumen libre se correlaciona con la organización espacial del polímero. En general, una típica estructura del polímero no es completamente densa. Las estructuras de poros pequeños (o volúmenes libres) casi siempre existen. El volumen libre mejora la capacidad de los iones para moverse a través del polímero. El creciente volumen libre de polímero aumenta el rango de vibraciones estructurales a pequeña escala y de movimientos dentro del polímero. Estos movimientos pueden resultar en la transferencia física de iones de sitio a sitio a través del polímero. Debido a estos efectos de volumen libre, las membranas poliméricas exhiben unas conductividades iónicas relativamente altas en comparación con otros materiales conductores de iones de estado sólido (como los cerámicos). El volumen libre de polímero también conduce a otro mecanismo de transporte bien conocido, conocido como el mecanismo vehicular. En el mecanismo vehicular, los iones se transportan a través de los espacios de volumen libre enganchando un paseo con ciertas especies libres (los vehículos) cuando estos vehículos pasan. El agua es una especie vehicular común; a medida que las moléculas de agua se mueven a través de los volúmenes libres en una membrana polimérica, los iones pueden acompañarlo. En este caso, el comportamiento de conducción de los iones en el electrolito polimérico es muy similar al de un electrolito acuoso. El persulfonado politetrafluoroetileno (PTFE), más conocido como Nafion, exhibe una conductividad de protones extremadamente alta basada en el mecanismo vehicular, siendo el electrolito más popular e importante para aplicaciones de PEMFC.

El Nafion tiene una estructura principal similar al politetrafluoroetileno (Teflón). Sin embargo, a diferencia del teflón, el Nafion incluye grupos funcionales de ácido sulfónico (SO_3-H^+). La columna vertebral de teflón proporciona resistencia mecánica mientras que las cadenas de ácido sulfónico proporcionan sitios de carga para el transporte de protones. La figura 116 ilustra la estructura del Nafion. Se cree que los volúmenes libres de Nafion se agregan en poros interconectados de un tamaño nanométrico interconectado cuyas paredes están revestidas por grupos de ácido sulfónico. En presencia de agua, los protones (H^+) en los poros forman complejos de hidronio (H_3O^+) y se desprenden de las cadenas laterales del ácido sulfónico. Cuando existe suficiente agua en los poros, los iones hidronio pueden transportar en la fase acuosa. En estas circunstancias, la conducción iónica en el Nafion es similar a la conducción en electrolitos líquidos. Como beneficio adicional, la naturaleza hidrofóbica de la columna vertebral de teflón acelera aún más el transporte de agua a través de la membrana, ya que las superficies de los poros hidrófobos tienden a repeler el agua. Debido a estos factores, el Nafion exhibe una conductividad del protón comparable a la de un electrolito líquido. Para mantener esta extraordinaria conductividad, el Nafion debe estar completamente

hidratado con agua líquida. Por lo general, se logra la hidratación humidificando el combustible y los gases oxidantes suministrados a la celda de combustible.

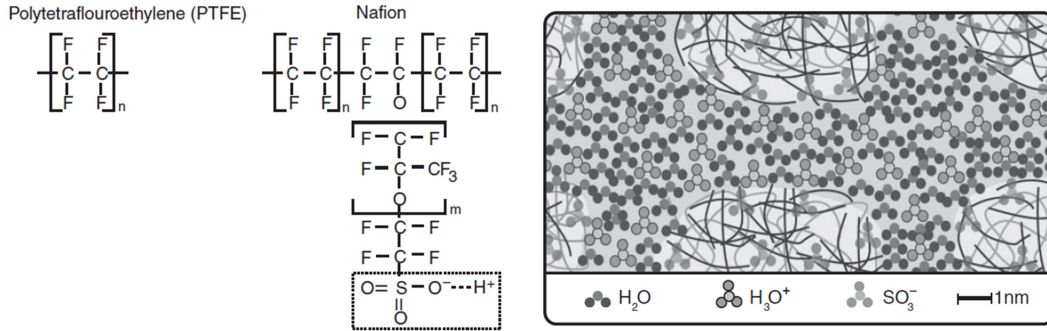


Figura 116 – Estructura química del Nafion, y vista microscópica de la conducción de un protón en el Nafion [11].

La estructura porosa del Nafion puede retener cantidades significativas de agua. De hecho, el Nafion puede acomodar tanta agua que su volumen aumentará hasta un 22% cuando esté completamente hidratado. Dado que la conductividad y el contenido de agua están fuertemente relacionados, determinar el contenido de agua es esencial para determinar la conductividad de la membrana. El contenido de agua λ en el Nafion se define como la relación entre el número de moléculas de agua y el número de sitios cargados ($\text{SO}_3^- \text{H}^+$). Los resultados experimentales sugieren que λ puede variar de casi 0 (para Nafion completamente deshidratado) a 22 (para saturación total, bajo ciertas condiciones). Para las celdas de combustible, las mediciones experimentales han relacionado el contenido de agua en el Nafion a la condición de humedad de la celda de combustible, como se muestra en la figura 116. Por lo tanto, si se conoce el estado de humedad de la celda de combustible, puede estimarse el contenido de agua en la membrana. La humedad en la figura 116 se cuantifica por la actividad del vapor de agua a_w (esencialmente humedad relativa) que podemos calcular a través de la relación (197):

$$a_w = \frac{p_w}{p_{sat}} \quad (197)$$

donde p_w representa la presión parcial real del vapor de agua en el sistema y p_{sat} representa la presión de vapor de agua de saturación del sistema a la temperatura de funcionamiento. Los datos de la figura 116 se pueden representar matemáticamente mediante la relación (198):

$$\lambda = \begin{cases} 0.0043 + 17.1a_w - 39.85a_w^2 + 36.0a_w^3 & \text{para } 0 < a_w < 1 \\ 14 + 4(a_w - 1) & \text{para } 1 < a_w < 3 \end{cases} \quad (198)$$

La ecuación (198) no considera los efectos de la temperatura; sin embargo, es razonablemente precisa para las PEMFC que operan cerca de 80 °C. Cuando la presión parcial de vapor de agua (p_w) dentro de una corriente de gas llega a la presión de saturación del vapor de agua p_{sat} para una temperatura dada, el vapor de agua comenzará a condensar, generando gotas de agua. En otras palabras, la humedad relativa es del 100% cuando $p_w = p_{sat}$. Es importante destacar que p_{sat} es una función importante de la temperatura como se observa en la relación (199):

$$\log_{10} p_{sat} = 2.1794 + 0.02953T - 9.1837 \times 10^{-5}T^2 + 1.44 \times 10^{-7}T^3 \quad (199)$$

donde p_{sat} se da en bares ($1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa}$) y T es la temperatura en grados Celsius ($^{\circ}\text{C}$).

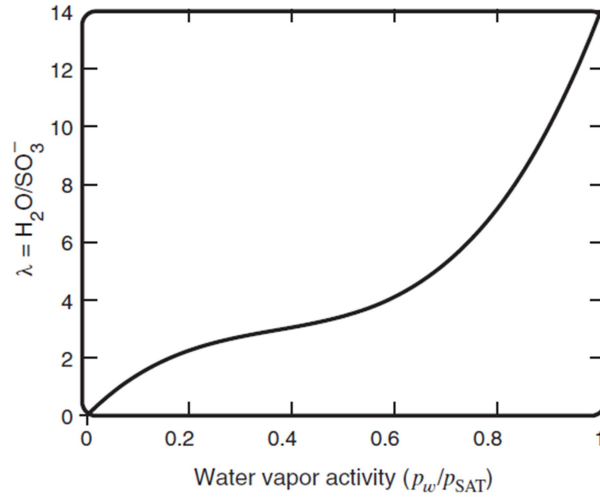


Figura 117 - Contenido de agua en relación con la actividad del agua para Nafion 117 a 303 K (30 $^{\circ}\text{C}$ según la ecuación (199) [11].

Como se mencionó antes, la conductividad y el contenido de agua están fuertemente relacionados en el Nafion. La conductividad y la temperatura también están fuertemente relacionadas. En general, la conductividad protónica del Nafion aumenta linealmente al aumentar el contenido de agua y exponencialmente al aumentar la temperatura, como se muestra por los datos experimentales. En forma de ecuación (200 y 201), estas relaciones determinadas experimentalmente se pueden resumir como:

$$\sigma(T, \lambda) = \sigma_{303K}(\lambda) \exp \left[1268 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (200)$$

$$\sigma_{303K}(\lambda) = 0.005193\lambda - 0.00326 \quad (201)$$

donde σ representa la conductividad (S/cm) de la membrana y T (K) es la temperatura. Dado que la conductividad del Nafion puede cambiar localmente dependiendo del contenido de agua, la resistencia total específica del área de una membrana se encuentra integrando la resistividad local sobre el espesor de la membrana dando lugar a la ecuación (202):

$$ASR_m = \int_0^{t_m} \rho(z) dz = \int_0^{t_m} \frac{dz}{\sigma[\lambda(z)]} \quad (202)$$

Dado que la conductividad en el Nafion depende del contenido de agua, es esencial saber cómo varía este contenido de agua a través de la membrana. Durante el funcionamiento de la celda de combustible, el contenido de agua a través de una membrana de Nafion generalmente no es uniforme. El contenido de agua varía a través de la membrana a causa de varios factores. Quizás la más importante es el hecho de que los protones³ que viajan a través de los poros del Nafion generalmente arrastran una o más moléculas de agua junto con ellos. Este conocido fenómeno se llama arrastre electro-osmótico. El grado en que el movimiento de los protones causa el movimiento del

³ En realidad, los protones viajan en forma de complejos de hidronio. Por simplicidad, sin embargo, utilizamos el término "protón" en estas consideraciones. Además, es más sencillo definir el coeficiente de arrastre electro-osmótico en términos del número de moléculas de agua por protón (en lugar de por el hidronio, que ya contiene una molécula de agua).

agua es cuantificado por el coeficiente de arrastre electro-osmótico η_{arr} , que se define como el número de moléculas de agua que acompañan al movimiento de cada protón ($\eta_{arr} = n_{H_2O}/H^+$). Obviamente, la cantidad de agua que se arrastra por cada protón depende de la cantidad de agua que exista en la membrana de Nafion en primer lugar. Se ha medido que $\eta_{arr} = 2.5 \pm 0.2$ (entre 30 y 50 °C) en Nafion completamente hidratado (cuando $\lambda = 22$). Cuando $\lambda = 11$, $\eta_{arr} \sim 0.9$. Comúnmente, se supone que η_{arr} cambia linealmente con λ como plantea la ecuación (203):

$$\eta_{arr} = n_{arr}^{SAT} \frac{\lambda}{22} \quad \text{para } 0 \leq \lambda \leq 22 \quad (203)$$

donde $n_{arr}^{SAT} \sim 2.5$. El conocimiento del coeficiente de arrastre electro-osmótico nos permite estimar el flujo de arrastre de agua desde el ánodo al cátodo cuando una corriente neta j fluye a través de la PEMFC mediante la relación (204):

$$J_{H_2O, arr} = 2\eta_{arr} \frac{j}{2F} \quad (204)$$

donde J es el flujo molar de agua debido al arrastre electro-osmótico (mol/cm^2), j es la densidad de corriente de operación de la celda de combustible (A/cm^2), y la cantidad $2F$ convierte la densidad de corriente a flujo de hidrógeno. El factor de 2 en el frente de la ecuación luego convierte el flujo de hidrógeno al flujo de protones. El coeficiente de arrastre se vuelve muy importante en el modelado del comportamiento de las membranas de Nafion en las PEMFC.

En una PEMFC, el arrastre de agua electro-osmótico mueve el agua desde el ánodo al cátodo. Sin embargo, a medida que esta agua se acumula en el cátodo, ocurre la retrodifusión, que resulta en el transporte de agua desde el cátodo de regreso al ánodo. Este fenómeno de retrodifusión ocurre porque la concentración de agua en el cátodo es generalmente mucho más alta que la concentración de agua en el ánodo (agravada por el hecho de que el agua se produce en el cátodo por la reacción electroquímica). Esta difusión hacia atrás contrarresta los efectos del arrastre electro-osmótico. Impulsado por el gradiente de concentración del agua del ánodo/cátodo, el flujo de retrodifusión del agua se puede determinar mediante la ecuación (205):

$$J_{H_2O, retrodifusión} = -\frac{\rho_{seco}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad (205)$$

donde ρ_{seco} es la densidad seca (kg/m^3) de Nafion, M_m es la masa equivalente de Nafion (kg/mol), y z es la dirección a través del espesor de la membrana. El factor clave en esta ecuación es la difusividad del agua en la membrana de Nafion (D_λ). Desafortunadamente, D_λ no es constante sino que es función del contenido de agua λ . Dado que el flujo total del agua en el Nafion es simplemente la adición del arrastre electro-osmótico y la retrodifusión, tenemos la relación (206):

$$J_{H_2O} = 2n_{arr}^{SAT} \frac{j}{2F} \frac{\lambda}{22} - \frac{\rho_{seco}}{M_m} D_\lambda(\lambda) \frac{d\lambda}{dz} \quad (206)$$

Esta expresión combinada deja explícitamente claro que el flujo de agua en el Nafion es una función compleja de λ . Experimentalmente (utilizando técnicas de resonancia magnética), esta dependencia se ha podido determinar mediante la expresión (207):

$$D_\lambda(\lambda) = \exp \left[2416 \left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right] \times (2.563 - 0.33\lambda + 0.0264\lambda^2 - 0.000671\lambda^3) \times 10^{-6} \\ \text{para } \lambda > 4 \quad (cm^2/s) \quad (207)$$

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

La parte exponencial describe la dependencia de la temperatura, mientras que la parte polinómica describe la dependencia de λ a la temperatura de referencia de 303 K. Esta ecuación solo es válida para $\lambda > 4$. Para $\lambda < 4$, los valores extrapolados de la figura 118 (línea de puntos) debe usarse en su lugar.

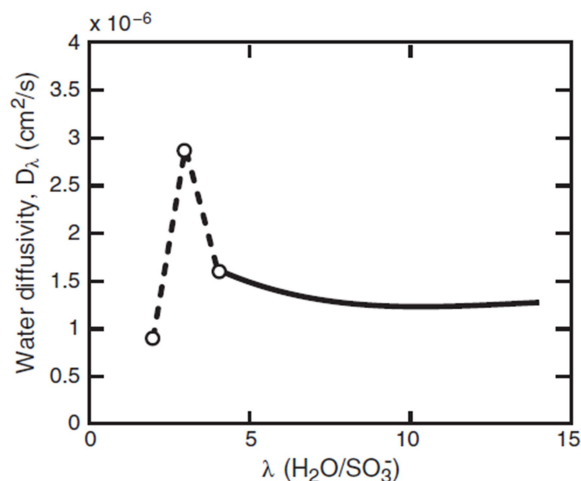


Figura 118 - Difusividad del agua D_λ en Nafion frente al contenido de agua λ a 303 K [11].

Como su nombre indica, los electrolitos de las SOFC son materiales sólidos de óxido cristalino que pueden conducir iones. El material de electrolito para las SOFC más popular es el zirconio estabilizado con itrio (YSZ). Un electrolito típico YSZ contiene un 8% de itrio mezclado con zirconio. Ambos, zirconio e itrio son metales. La zirconia tiene la composición química ZrO_2 ; es el óxido de circonio. Por analogía, la itria, o Y_2O_3 , es el óxido de itrio. Una mezcla de zirconia e itria es denominada zirconia estabilizada con itria porque la itria estabiliza la estructura cristalina de la zirconia en la fase cúbica (donde es más conductora). Aún más importante, sin embargo, la itria introduce altas concentraciones de vacantes de oxígeno en la estructura cristalina de la zirconia. Esta alta concentración de vacantes de oxígeno permite que el electrolito YSZ exhiba una alta conductividad iónica. Agregar itria a zirconia introduce vacantes de oxígeno debido a la compensación de los efectos de carga. El ZrO_2 puro forma una red iónica que consta de iones Zr^{4+} e iones O^{2-} . La adición de iones Y^{3+} a esta red altera el equilibrio de carga. Por cada dos iones Y^{3+} que ocupan el lugar de los iones Zr^{4+} , una vacante de oxígeno es creada para mantener la neutralidad de la carga general. La adición de un 8% (molar) de itria a la zirconia hace que alrededor del 4% de los sitios de oxígeno estén vacíos. A temperaturas elevadas, estos sitios vacantes de oxígeno facilitan el transporte de iones de oxígeno en la red. Como habíamos visto la conductividad de un material está determinada por la combinación de la concentración de portadores (c) y la movilidad de portadores (u) expresada por la relación (208):

$$\sigma = (|z|F)cu \quad (208)$$

En el caso del YSZ, la concentración del portador está determinada por la fuerza del dopaje con itrio. Debido a que se requiere una vacante para que ocurra el movimiento iónico dentro de la red YSZ, las vacantes del oxígeno se pueden considerar como los portadores de la carga iónica. El aumento del contenido del itrio resultará en una mayor concentración de vacantes de oxígeno, mejorando la conductividad. Sin embargo, lamentablemente, existe un límite superior al dopaje. Por encima de cierta concentración dopante o vacante, los defectos comienzan a interactuar entre sí, reduciendo su capacidad de movimiento. Por encima de esta concentración, más dopaje es

contraproducente y la conductividad en realidad disminuye. Las gráficas de conductividad frente a la concentración de dopante muestran un máximo en el punto donde comienza la interacción o asociación del defecto. Para el YSZ, este máximo ocurre aproximadamente a la concentración molar de itria al 8%. La expresión completa de conductividad combina la concentración del portador y la movilidad del portador, como ya habíamos citado dicha expresión (209) es:

$$\sigma = \frac{c(zF)^2 D}{RT} \quad (209)$$

donde la movilidad del portador se describe mediante D , la difusividad del portador en la red cristalina. La difusividad describe la capacidad de un portador para moverse, o difundirse, de un sitio a otro dentro una red de cristal. Las altas difusividades se traducen en altas conductividades porque los portadores pueden moverse rápidamente a través del cristal. La difusividad del portador en los electrolitos de las SOFC es exponencialmente dependiente de la temperatura como se exponía en la ecuación (131). Combinando las ecuaciones (190 y 209) obtenemos la expresión completa de la conductividad en electrolitos para las SOFC (210):

$$\sigma = \frac{c(zF)^2 D_0 e^{-\Delta G_{act}/(RT)}}{RT} \quad (210)$$

En el YSZ y la mayoría de los demás electrolitos para las SOFC, los dopantes se utilizan para crear intencionalmente altas concentraciones de vacantes (u otro portador de carga). Estos portadores se conocen como portadores extrínsecos porque su presencia es creada extrínsecamente por dopaje intencionado. Sin embargo, cualquier cristal, incluso uno sin dopar, tendrá al menos alguna población portadora natural. Estos portadores de carga natural se denominan portadores intrínsecos porque ocurren intrínsecamente debido a la energía natural del cristal. Los portadores intrínsecos existen porque el cristal no es perfecto (a menos que esté en el cero absoluto). Todos los cristales contendrán errores como vacantes que pueden actuar como portadores de cargas para la conducción. Estos errores son en realidad energéticamente favorables, porque aumentan la entropía del cristal. Para el caso de las vacantes, se puede desarrollar un balance energético que considere el coste de entalpía para crear las vacantes frente al beneficio de entropía que brindan. La solución realizada para este balance da como resultado la expresión (211) para la concentración de vacantes intrínsecas como función de la temperatura en un cristal iónico:

$$x_V \sim e^{-\Delta h_v/(2k)} \quad (211)$$

donde x_V representa la fracción de la concentración de vacantes (expresada como la fracción de sitios de la red de las especies de interés que están vacantes), Δh_v es la entalpía de formación para la vacante en electronvoltios (en otras palabras, el coste de entalpía para crear una vacante), k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura en Kelvin. Esta expresión dice que la concentración intrínseca de vacantes dentro de un cristal aumenta exponencialmente con la temperatura. De esta forma se puede refinar aún más la ecuación (211) dependiendo de si los portadores de carga son extrínsecos o intrínsecos:

- Para portadores extrínsecos, c está determinada por la química del dopaje del electrolito. En este caso, c es una constante y la ecuación (210) se puede usar tal cual.
- Para los portadores intrínsecos, c es exponencialmente dependiente de la temperatura y la ecuación (210) debe modificarse para dar la siguiente expresión (212):

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

$$\sigma = \frac{c_{\text{sitios}}(zF)^2 D_0 e^{-\Delta h_v/(2k)} e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)}}{RT} \quad (212)$$

donde c_{sitios} representa la concentración de sitios de la red para las especies de interés en el material (*moles de sitios/cm³*).

Casi todos los materiales electrolíticos utilizados en celdas de combustible se dopan deliberadamente para aumentar el número de portadores de carga y, por tanto, la concentración de portadores intrínsecos suele ser insignificante en comparación con la concentración de portadores extrínsecos. Por tanto, la ecuación (211) es mucho más importante que la ecuación (212) para describir la conducción iónica en los electrolitos en la práctica. La ecuación (211) se simplifica a menudo a una expresión pseudo-empírica agrupando los diversos términos preexponenciales en un solo factor, produciendo la ecuación (213):

$$\sigma T = A_{\text{SOFC}} e^{-\Delta G_{\text{act}}/(RT)} \quad (213)$$

De manera similar a la ecuación (196), el término $\Delta G_{\text{act}}/(RT)$ se puede escribir como $E_a/(kT)$, dando la relación (214):

$$\sigma T = A_{\text{SOFC}} e^{-E_a/(kT)} \quad (214)$$

Las observaciones experimentales confirman la relación descrita por la ecuación (213) o (214). La figura 119 muestra gráficas experimentales de $\log(\sigma T)$ frente $1/T$ para el YSZ y ceria dopada con gadolinia (GDC, otro candidato para electrolito de la SOFC). La multiplicación de σ con T asegura que las pendientes en estos gráficos son indicativas de la energía de activación para la migración de iones, ΔG_{act} . El tamaño de ΔG_{act} suele ser fundamental para determinar la conductividad de electrolitos para SOFC.

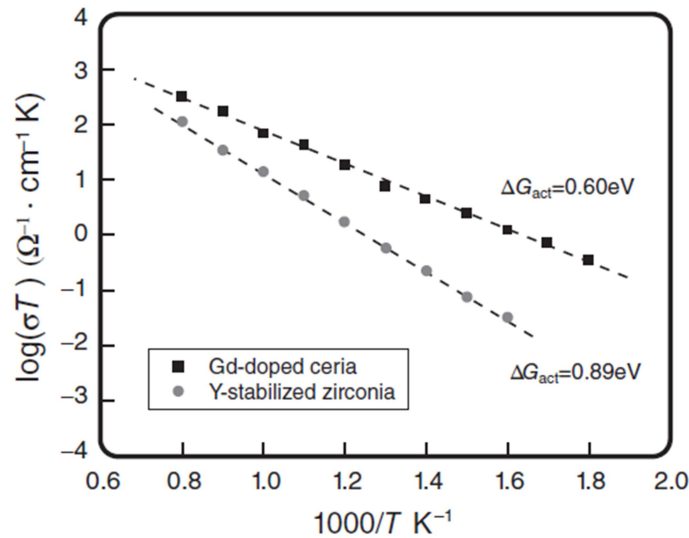


Figura 119 - Conductividad de electrolitos YSZ y GDC frente a la temperatura [11].

Nos hemos centrado casi exclusivamente en conductores iónicos puros. Estos son materiales que conducen especies iónicas cargadas pero que no conducen electrones. Más allá de las clases tradicional de conductores iónicos puros y conductores electrónicos puros, sin embargo, hay también interesantes clases de materiales que pueden conducir tanto iones como electrones. Estos materiales se conocen como

conductores mixtos iónico-electrónicos (MIEC) o, más simplemente, conductores mixtos. Muchos materiales cerámicos de óxidos metálicos dopados exhiben conductividad tanto electrónica como iónica. Esto se debe a que el dopaje puede introducir defectos iónicos (como vacantes de oxígeno) y defectos electrónicos (como electrones libres o huecos libres). Tanto los defectos iónicos como electrónicos pueden entonces deambular a través del material, lo que lleva a la conductividad. Si un material de óxido es un conductor mixto, no es adecuado para su uso como electrolito de la celda de combustible (ya que la conductividad electrónica esencialmente cortocircuitaría la celda de combustible). Sin embargo, los MIEC son extremadamente atractivos para las estructuras de electrodos de las SOFC, porque pueden aumentar drásticamente la reactividad electroquímica y mejorar así el rendimiento de la pila de combustible. Como ya se ha expuesto las reacciones de la celda de combustible solo pueden ocurrir cuando todas las fases del electrolito, el electrodo y el gas están en contacto. Este requisito se expresa en el concepto de zona de triple fase, que se refiere a regiones o puntos donde los poros de las fases del gas, el electrodo y el electrolito convergen. Para maximizar el número de estas regiones trifásicas, la mayoría de las interfaces electrodo-electrolito de la celda de combustible emplean una geometría altamente nanoestructurada con una importante mezcla o combinación de las fases del electrodo y del electrolito. Sin embargo, otra estrategia para aumentar el número de zonas de reacción es emplear un electrodo de conductor mixto. Debido a que un MIEC conduce tanto iones como electrones, puede proporcionar simultáneamente tanto las especies iónicas como los electrones necesarios para una reacción electroquímica. En este caso, solo se necesita una fase adicional (la fase gaseosa) para la reacción electroquímica. Por lo tanto, las reacciones de las celdas de combustible pueden ocurrir en cualquier lugar a lo largo de toda la superficie del MIEC donde está en contacto con la fase gaseosa. La figura 120 ilustra esquemáticamente la diferencia entre un electrodo de una celda de combustible estándar (figura 120a) y un electrodo MIEC (figura 120b). La mayoría de los MIEC son materiales cerámicos y, por lo tanto, se emplean en electrodos SOFC, particularmente como material para el electrodo del cátodo. En contraste, hay muy poca investigación sobre MIEC para PEMFC de baja temperatura. El MIEC prototípico es $(La,Sr)MnO_3$ (LSM). El LSM se utiliza como electrodo catódico en muchos diseños de SOFC. En el LSM, Sr^{2+} se sustituye por La^{3+} como dopante para crear vacantes de oxígeno y agujeros. Debido a la diferencia de carga entre La^{3+} y Sr^{2+} , las vacantes de oxígeno o los huecos de electrones deben crearse para mantener la neutralidad de la carga, como se ilustra a continuación. Se han realizado recientes e importantes investigaciones para desarrollar mejores materiales MIEC, y hay otras varias perovskitas basadas en La que muestran una mayor conductividad iónica, y por lo tanto un mejor comportamiento de conducción mixta, en comparación con el LSM. Estos materiales incluyen $(La,Sr)(Co,Mn)O_3$, $(La,Sr)FeO_3$ y $(La,Sr)CoO_3$. Estos materiales tienden a proporcionar una conductividad iónica mucho más alta en comparación con el LSM y, por lo tanto, funcionan como verdaderos conductores mixtos iónico-electrónicos. Desafortunadamente, estos materiales también tienden a ser menos estables que el LSM y, por lo tanto, ha demostrado ser difícil de implementar en diseños funcionales de las SOFC. Encontramos que para conductores donde el transporte de carga implica el mecanismo de tipo salto, la conductividad y la difusividad están íntimamente relacionados. La difusividad mide la velocidad intrínseca de este proceso de salto. La conductividad incorpora cómo este proceso de salto se modifica por la presencia de una fuerza impulsora como un campo eléctrico. La difusividad por tanto, es en realidad el parámetro más fundamental. La difusividad es un parámetro más fundamental del movimiento atómico porque incluso en ausencia de cualquier fuerza impulsora, todavía se produce el salto de iones de un sitio a otro dentro de la red a un ritmo que se caracteriza por la difusividad. Por supuesto, sin una fuerza impulsora, el movimiento de iones en la red es cero, pero todavía estarían

intercambiando sitios de la red entre sí. Este es otro ejemplo de equilibrio dinámico. La conductividad y la difusividad de un material están relacionadas porque las fuerzas impulsoras fundamentales para la difusión y la conducción están relacionadas a través del potencial electroquímico.

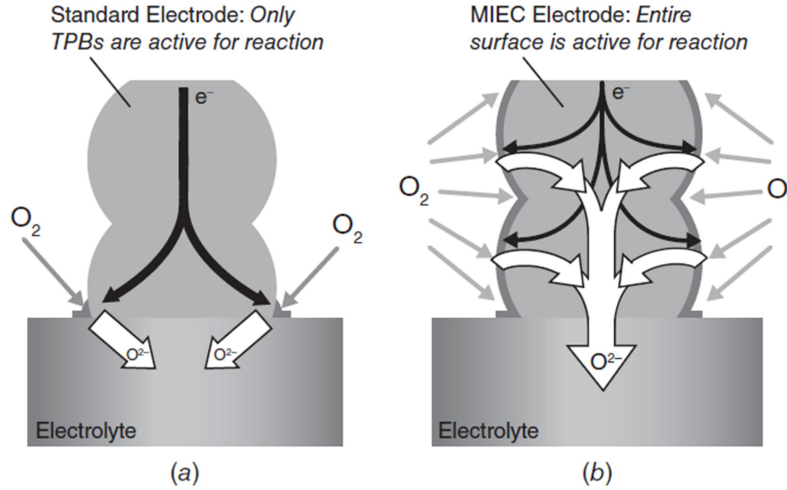


Figura 120 - Un electrodo catódico de una SOFC estándar (a; un electrodo iónico-electrónico mixto (MIEC) del cátodo de una SOFC (b) [11].

Nuestra relación entre conductividad y difusividad nos permite explicar por qué las fuerzas impulsoras dominan el transporte de carga. En conductores de electrones metálicos, la concentración interna extremadamente alta de electrones significa que la concentración de electrones es básicamente invariante a través del conductor. Esto significa que no hay gradientes en el potencial químico de electrones a través del conductor. Además, dado que los conductores metálicos son materiales sólidos, no existen gradientes de presión. Por lo tanto, encontramos que la conducción de electrones en los metales es impulsada solo por gradientes de voltaje. ¿Qué pasa con los conductores de iones? Como los conductores metálicos, la mayoría de los conductores de iones de celdas de combustible también son de estado sólido, por lo que no existen gradientes de presión. Incluso en pilas de combustible que emplean electrolitos líquidos, el electrolito suele ser tan delgado que la convección no contribuye significativamente. De manera similar, la concentración interna de los portadores de carga iónica también suele ser grande, de modo que no surgen gradientes de concentración significativos. Sin embargo, incluso si surgieran grandes gradientes de concentración, encontramos que la fuerza efectiva como la fuerza impulsora del gradiente de voltaje es mucho mayor que la fuerza efectiva de la fuerza impulsora de un gradiente de concentración. Para ilustrar este punto, comparemos el flujo de carga generado por un gradiente de concentración al flujo de carga generado por un gradiente de voltaje. El flujo de carga generado por un gradiente de concentración (j_c) viene dado por la relación (215):

$$j_c = zFD \frac{dc}{dx} \quad (215)$$

El flujo de carga generado por un gradiente de voltaje (j_v) está dada por la relación (216):

$$j_v = \sigma \frac{dV}{dx} \quad (216)$$

Tenga en cuenta que se requiere la cantidad zF para convertir moles en la ecuación de difusión en carga en culombios. Como hemos aprendido, σ y D están relacionados por la relación (209). El máximo flujo de carga sostenible posible debido a un gradiente de concentración a través de un material está dado por la ecuación (217):

$$j_c = zFD \frac{c_0}{L} \quad (217)$$

donde L es el espesor del material y c_0 es la concentración de los portadores de carga. El voltaje, V , que se requeriría para producir un flujo de carga equivalente puede ser calculado a partir de la expresión (218):

$$j_v = j_c$$

$$\frac{c_0(zF)^2 D V}{RT} \frac{1}{L} = zFD \frac{c_0}{L} \quad (218)$$

Resolviendo para V nos queda la siguiente relación (219):

$$V = \frac{RT}{zF} \quad (219)$$

A temperatura ambiente, para $z = 1$, $RT/zF = 0.0257 V$. Por lo tanto, una caída de voltaje de $25,7 \text{ mV}$ a través del espesor del material logra lo mismo que la máxima fuerza impulsora química posible disponible a partir de los efectos de la concentración. Efectivamente, la cantidad RT/zF establece la fuerza de la fuerza impulsora eléctrica relativa a la fuerza impulsora química (concentración). Dado que RT/zF es pequeño (para el rango de temperatura de la celda de combustible de interés), el transporte de carga de la pila de combustible está dominado por fuerzas impulsoras eléctricas en lugar de fuerzas impulsadas por potenciales químicos [11].

3.3.15. Transporte de masa en las celdas de combustible.

Una pila de combustible debe ser alimentada continuamente de combustible y oxidante. Al mismo tiempo, los productos deben ser continuamente eliminados para evitar destruir la celda. El proceso de suministro de reactivos y la eliminación de productos se denomina transporte de masa de las celdas de combustible. Esto que aparentemente parece una tarea sencilla puede resultar en la práctica bastante complicada. Hemos estudiado el proceso de reacción electroquímica y el proceso de transporte de carga. El transporte de masa representa el último gran proceso de la celda de combustible que se abordará, de forma que se tendrán todas las herramientas básicas que se necesitan para comprender el funcionamiento de las celdas de combustible. Nos concentraremos en el movimiento de reactivos y productos dentro de la celda de combustible. Al estudiar anteriormente el transporte de carga ya se han presentado muchas de las ecuaciones fundamentales que gobiernan el transporte de materia de un lugar a otro. De hecho, el transporte de carga iónica es en realidad solo un subconjunto especial del transporte de masa donde la masa transportada consiste en iones cargados. Ahora nos ocupamos del transporte de especies no cargadas, que no se ven afectados por los gradientes de voltaje y, por lo tanto, deben depender de fuerzas convectivas y difusivas para su movimiento. Además, nos concierne principalmente el transporte en fase gaseosa (y ocasionalmente el transporte en fase líquida). ¿Por qué estamos tan interesados en el transporte de masa de las celdas de combustible? La respuesta es porque un transporte de masa pobre conduce a importantes pérdidas de rendimiento en las celdas de combustible. Para entender por qué un pobre transporte puede provocar una pérdida de rendimiento, hay que recordar que el rendimiento de la pila de combustible se determina por las concentraciones de reactivos y productos dentro de la capa del catalizador, no en

la entrada de la celda de combustible. Por lo tanto, el agotamiento del reactivo (o acumulación de producto) dentro de la capa de catalizador afecta negativamente al rendimiento. Esta pérdida de rendimiento se denomina pérdida de concentración de la celda de combustible o pérdida de transporte de masa. La pérdida de concentración se minimiza mediante una cuidadosa optimización del transporte de masa en los electrodos de la celda de combustible y las estructuras de flujo de la celda de combustible. El análisis de este transporte de masa se realiza en dos partes principales: una parte sobre el transporte de masa en los electrodos de las celdas de combustible y una segunda parte sobre el transporte de masa en las estructuras de flujo de las celdas de combustible. La diferencia entre los dos dominios es una escala de longitud. Más importante, sin embargo, esta diferencia en la escala de longitud conduce a una diferencia en el mecanismo de transporte. Para las estructuras de flujo de las celdas de combustible, las dimensiones están generalmente en la escala milimétrica o centimétrica. Los patrones de flujo típicamente consisten en arreglos de canales geoméricamente bien definidos que siguen los postulados de la mecánica de fluidos. El transporte de gas en estos canales está dominado por el flujo de fluidos y la convección. En contraste, los electrodos de pila de combustible exhiben estructura y porosidad en la escala de longitud micrométrica y nanométrica. La geometría tortuosa y protectora de estos electrodos aísla las moléculas de gas de las fuerzas convectivas presentes en el canal de flujo. Al abrigo del flujo convectivo, el transporte de gas dentro de los electrodos está dominado por la difusión. Es importante comprender la diferencia entre convección y difusión. La convección se refiere al transporte de una especie por movimiento masivo de un fluido (bajo la acción de una fuerza mecánica). La difusión se refiere al transporte de una especie debido a un gradiente de concentración. ¿De dónde provienen las fuerzas convectivas que dominan el transporte en los canales de flujo? Son impuestos por el usuario que fuerza al combustible u oxidante a través de la celda de combustible a una determinada velocidad. La presión (fuerza motriz) requerida para empujar a una determinada velocidad de combustible u oxidante a través de los canales de flujo de la celda de combustible se pueden calcular usando la dinámica de fluidos. Los caudales altos pueden garantizar una buena distribución de reactivos (y la eliminación efectiva de productos) a través de una celda de combustible, pero pueden requerir presiones de conducción inaceptablemente altas o que den lugar a otros problemas. ¿De dónde vienen o están los gradientes de concentración que dominan el transporte difusivo en el electrodo? Se desarrollan debido al consumo/producción de especies dentro de la capa de catalizador. Como ilustra la figura 121, un ánodo de celda de combustible que opera a alta densidad de corriente consume H_2 moléculas a un ritmo voraz. Esto conduce a un agotamiento del H_2 en las proximidades de la capa del catalizador, que se extiende hacia el electrodo. El gradiente de concentración resultante proporciona la fuerza impulsora para el transporte difusivo de H_2 desde el electrodo a las zonas de reacción. La línea divisoria o límite entre el flujo dominado por convección y el flujo dominado por difusión, a menudo ocurre donde se encuentran el canal de gas de la celda de combustible y el electrodo poroso. Dentro del canal de flujo, la convección sirve para mantener la corriente de gas bien mezclada, de modo que no se producen gradientes de concentración. Sin embargo, debido a los efectos de la fricción, la velocidad de la corriente de gas en movimiento tiende hacia cero en el límite del electrodo-canal (como se muestra en la figura 121). En ausencia de mezcla convectiva, los gradientes de concentración pueden entonces formarse dentro del gas estancado del electrodo. A esta región de gas estancado la llamamos capa de difusión, ya que es la región donde la difusión domina el transporte de masa. Debido a que la línea de demarcación donde termina el transporte convectivo y comienza el transporte difusivo es necesariamente difusa, el espesor exacto de la capa de difusión es a menudo difícil de definir. Además, puede cambiar dependiendo de las condiciones de flujo, la geometría del canal de flujo o la estructura del electrodo. A velocidades de gas muy bajas, la capa de difusión puede extenderse hacia la

mitad de los canales de flujo. Por el contrario, a velocidades de gas extremadamente altas, la mezcla convectiva puede penetrar en el propio electrodo, provocando la retirada de la capa de difusión.

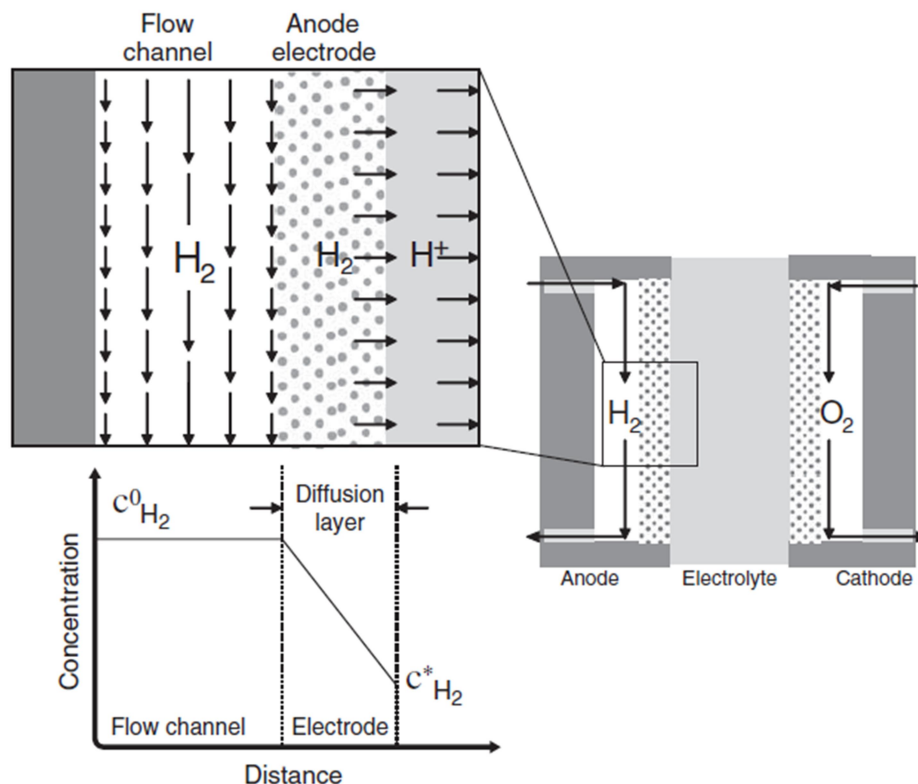


Figura 121 - Esquema de la capa de difusión que se desarrolla en el ánodo de una pila de combustible $H_2 - O_2$ en funcionamiento [11].

Vamos a examinar el transporte de masa dentro de los electrodos de la pila de combustible. Técnicamente, realmente estamos tratando el transporte de masa dentro de la capa de difusión, pero con el propósito de esta valoración, asumimos que el espesor del electrodo coincide con el grosor de la capa de difusión. Para la mayoría de situaciones de flujo, esta es una suposición razonable. Como ya hemos citado anteriormente, altas velocidades de flujo o patrones de flujo inusuales pueden disminuir la capa de difusión; calcular el verdadero espesor de la capa de difusión en estas situaciones requiere llevar a cabo una modelización. Asimismo, las velocidades de flujo bajas pueden aumentar la capa de difusión pero nuevamente requieren un tratamiento por modelos sofisticados. Para la mayoría de los escenarios de flujo, la situación del transporte de masa dentro del electrodo de la celda de combustible es similar al que se muestra en la figura 122. Como se ilustra en esta figura 122, una reacción electroquímica en un lado de un electrodo y la mezcla convectiva en el otro lado del electrodo establece los gradientes de concentración, que conducen al transporte difusivo a través del electrodo. De esta figura, se puede concluir que la reacción electroquímica conduce al agotamiento del reactivo (y acumulación de producto) en la capa del catalizador. Dicho de otro modo $c_R^* < c_R^0$, y $c_P^* > c_P^0$, donde c_R^* , c_P^* representan las concentraciones de reactivos y productos de la capa de catalizador, respectivamente, y c_R^0 , c_P^0 representan las concentraciones de reactivos y productos en el canal de flujo, respectivamente. Este

agotamiento del reactivos y la acumulación de productos afecta al rendimiento de la celda de combustible de dos formas, que ahora se describirá brevemente:

1. Pérdidas nernstianas. El voltaje de la pila de combustible reversible disminuirá según lo previsto por la ecuación de Nernst dado que la concentración de reactivos en la capa de catalizador disminuye en relación con la concentración general y la concentración de producto en la capa de catalizador aumenta en relación con la concentración general.
2. Pérdidas de reacción. Las pérdidas de la velocidad de reacción (activación) aumentarán porque la concentración de reactivo en la capa de catalizador disminuye en relación con la concentración global, y la concentración de producto en la capa de catalizador aumenta en relación con la concentración global.

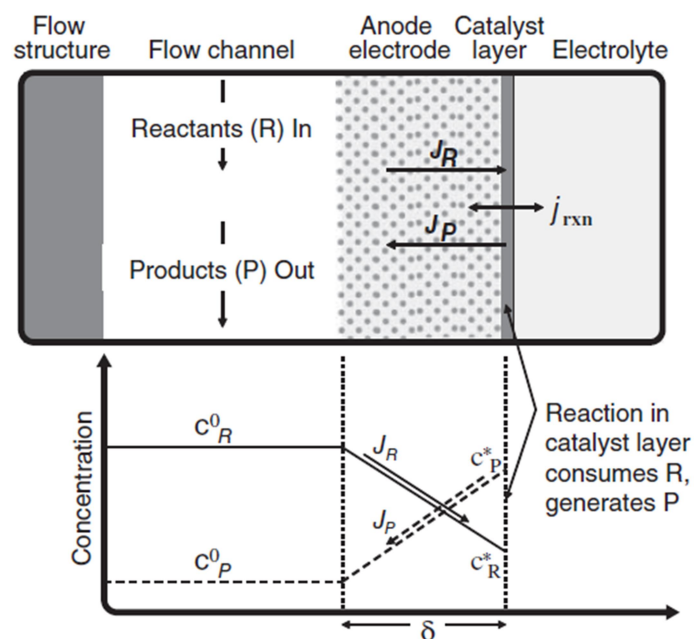


Figura 122 - Esquema de la situación del transporte de masa dentro de un electrodo de pila de combustible típico [11].

La combinación de estos dos efectos de pérdidas es a lo que nos referimos colectivamente como las pérdidas de concentración de la celda de combustible (o de transporte de masa). Para determinar el tamaño de esta pérdida de concentración, es esencial determinar exactamente cuánto las concentraciones de reactivos y productos de la capa de catalizador difieren de sus valores globales. Para el tratamiento de esta cuestión intentamos observar más de cerca el proceso de difusión que ocurre dentro de un electrodo de una celda de combustible. Consideramos el electrodo de la celda de combustible que se muestra en la figura 123. Imaginamos que en algún momento $t = 0$ esta celda de combustible se enciende y comienza a producir electricidad a una densidad de corriente fija j . Inicialmente, las concentraciones de reactivos y productos en todas las partes de esta celda de combustible son constante (están dadas por c_R^0 y c_P^0). Tan pronto como la pila de combustible comience a producir corriente, la reacción electroquímica conduce al agotamiento de los reactivos (y la acumulación de productos) en la capa del catalizador. Los reactivos comienzan a difundirse hacia el área circundante de la capa de catalizador, mientras que los productos comienzan a difundirse lejos de la capa de catalizador. Con el tiempo, los perfiles de concentración de reactivos y productos

evolucionarán como se muestra en la figura. Eventualmente, se alcanzará una situación de estado estable como lo indican las líneas oscuras. En estado estacionario, los perfiles de concentración de reactivos y productos caen linealmente (al menos en una primera aproximación) con la distancia a través del electrodo (capa de difusión).

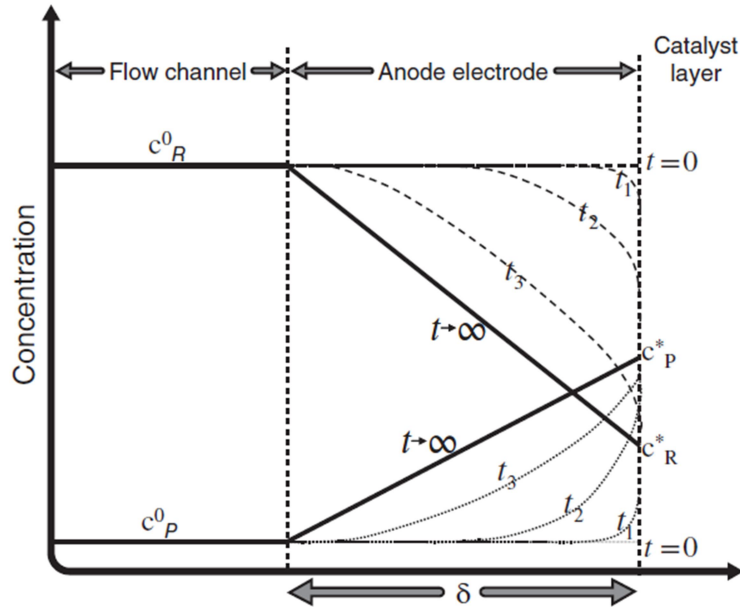


Figura 123 - Dependencia con el tiempo de los perfiles de concentración de reactivos y productos en el electrodo de la pila de combustible [11].

Además, el flujo de reactivos y productos debido a estos gradientes de concentración coincidirá exactamente con el consumo/velocidad de agotamiento de reactivos y productos en la capa de catalizador. Esto debería intuitivamente tener sentido: en estado estacionario, la velocidad de consumo debe ser igual a la velocidad de suministro. Matemáticamente se plantea la ecuación (220),

$$j = nFJ_{dif} \quad (220)$$

donde j es la densidad de corriente de funcionamiento de la celda de combustible (recordar que la densidad de corriente es una medida de la velocidad de la reacción electroquímica) y J_{dif} es el flujo de difusión de los reactivos a la capa de catalizador (o el flujo de difusión de productos fuera de la capa de catalizador). Por supuesto, la ya conocida cantidad nF sirve para convertir el flujo de difusión molar en las unidades de densidad de corriente. La difusión de un gas de una especie i depende no solo de las propiedades de i sino también de las propiedades de la especie j a través de la cual i se difunde. Por esta razón, los coeficientes de difusión para dos gases se escriben típicamente como D_{ij} , donde i es la especie de difusión y j es la especie a través de la cual se produce la difusión. Para un sistema binario de dos gases, D_{ij} es una función importante de la temperatura, la presión y los pesos moleculares de las especies i y j . A bajas presiones, la difusividad nominal se puede estimar a partir de la siguiente ecuación (221) basada en la teoría cinética de los gases:

$$pD_{ij} = a \left(\frac{T}{\sqrt{T_{ci}T_{cj}}} \right)^b (p_{ci}p_{cj})^{1/3} (T_{ci}T_{cj})^{5/12} \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_j} \right)^{1/2} \quad (221)$$

donde p es la presión total (atm), D_{ij} es el coeficiente de difusión binario (cm^2/s), y T es la temperatura (K); M_i , M_j son los pesos moleculares (g/mol) de las especies i y j , y T_{ci} , T_{cj} , p_{ci} , p_{cj} son las temperaturas y presiones críticas de las especies i y j . Existen tablas que resumen los valores de T_c y p_c para algunos gases útiles. Los parámetros finales en la ecuación (221) son a y b . Normalmente, se puede usar $a = 2.745 \times 10^{-4}$ y $b = 1.823$ para pares de gases no polares, como H_2 , O_2 y N_2 . Para pares que involucran H_2O (polar) y un gas no polar, se puede usar $a = 3.640 \times 10^{-4}$ y $b = 2.334$. Otras ecuaciones para estimar la difusividad también se pueden encontrar en la literatura.

En estructuras porosas, las moléculas de gas tienden a verse obstaculizadas por las paredes de los poros, por las que difunden. Por lo tanto, el flujo de difusión debe de corregirse para tener en cuenta los efectos de tal bloqueo. Por lo general, esto se logra empleando una difusividad modificada o eficaz. Según la corrección de Bruggemann, la difusividad efectiva en una estructura porosa se puede expresar mediante la relación (222):

$$D_{ij}^{efec} = \varepsilon^{1.5} D_{ij} \quad (163)$$

donde ε representa la porosidad de la estructura. La porosidad representa la relación del volumen de poros al volumen total. Por lo general, los electrodos de pila de combustible tienen porosidades de alrededor de 0,4, lo que significa que el 40% del volumen total del electrodo está ocupado por poros. En el espacio abierto la porosidad es 1 y $D_{ij}^{efec} = D_{ij}$. A menudo, la ecuación (163) se modifica para incluir la tortuosidad τ como:

$$D_{ij}^{efec} = \varepsilon^\tau D_{ij} \quad (222)$$

La tortuosidad describe la impedancia adicional a la difusión causada por una trayectoria tortuosa o de flujo enrevesado. Las estructuras de poros serpenteantes o laberínticas producen valores grandes de tortuosidad. Se sabe que la tortuosidad puede variar de 1.5 a 10, dependiendo de la configuración porosa de la estructura. Sin embargo, a altas temperaturas, una correlación (223) diferente para la difusividad resulta más precisa:

$$D_{ij}^{efec} = D_{ij} \frac{\varepsilon}{\tau} \quad (223)$$

El flujo de difusión, J_{dif} , se puede calcular utilizando la ecuación de difusión que habíamos incorporado en la (tabla 6) de modo que el transporte difusivo puede ser descrito por la ecuación (224):

$$J_{dif} = -D \frac{dc}{dx} \quad (224)$$

Para la situación de estado estacionario que se muestra en la figura 123, esta ecuación se convierte en la siguiente relación (225) (escrita para el flujo difusivo de un reactivo):

$$J_{dif} = -D^{efec} \frac{c_R^* - c_R^0}{\delta} \quad (225)$$

donde c_R^* es la concentración de reactivo de la capa de catalizador, c_R^0 es la concentración del reactivo global (canal de flujo), δ es el espesor del electrodo (capa de difusión), y D^{efec} es la difusividad efectiva del reactivo dentro de la capa de catalizador. La difusividad efectiva será menor que la difusividad nominal debido a la compleja estructura y tortuosidad del electrodo. Por combinación de las ecuaciones (220) y (225), podemos

resolver la concentración de reactivo en la capa de catalizador de forma que se obtienen las siguientes expresiones (226 y 227):

$$j = nFD^{efec} \frac{c_R^* - c_R^0}{\delta} \quad (226)$$

$$c_R^* = c_R^0 - \frac{j\delta}{nFD^{efec}} \quad (227)$$

Lo que dice esta ecuación es que la concentración de reactivo en la capa de catalizador (c_R^*) es menor que la concentración global c_R^0 por una cantidad que depende de j , δ y D^{efec} . A medida que j aumenta, se intensifica el efecto del agotamiento de los reactivos. Por tanto, cuanto mayor sea la densidad de corriente, peores serán las pérdidas de concentración. Sin embargo, estas pérdidas de concentración pueden mitigarse si se reduce el espesor de la capa de difusión, δ , o se aumenta la difusividad efectiva D^{efec} .

Es interesante considerar la situación que se produce cuando la concentración de reactivo en la capa de catalizador se anula. Esto representa el caso límite para el transporte de masa. La celda de combustible nunca puede sostener una densidad de corriente más alta que la que causa la anulación de la concentración de reactivo. Llamamos a esta densidad de corriente la densidad de corriente límite de la celda de combustible. La densidad de corriente límite (j_L) se puede calcular a partir de la ecuación (226) al asignar el valor $c_R^* = 0$ dando lugar a la relación (228):

$$j_L = nFD^{efec} \frac{c_R^0}{\delta} \quad (228)$$

Las estrategias de diseño del transporte de masa de las celdas de combustible se centran en aumentar la densidad de corriente límite. Estas estrategias de diseño incluyen las siguientes:

1. Asegurar un alto c_R^0 (diseñando buenas estructuras de flujo que distribuyan uniformemente los reactivos).
2. Asegurarse de que D^{efec} sea grande y δ sea pequeño (optimizando cuidadosamente las condiciones de funcionamiento de la celda de combustible, la estructura del electrodo y el espesor de la capa de difusión).

Los valores típicos son alrededor de 100–300 μm para δ y 10–2 cm^2/s para D^{efec} . Por lo tanto, las densidades de corriente límite típicas son del orden de 1 a 10 A/cm^2 . Este efecto del transporte de masa representa el límite máximo para las celdas de combustible; una celda de combustible nunca podrá producir una mayor densidad de corriente que la determinada por su densidad de corriente límite. Hay que tener en cuenta, sin embargo, que otras pérdidas de la celda de combustible, por ejemplo, las pérdidas óhmicas y de activación, pueden reducir el voltaje de la celda de combustible a cero mucho antes de que se alcance la densidad de corriente límite. Si bien la densidad de corriente límite define el límite máximo del transporte de masa de la celda de combustible, las pérdidas de concentración también ocurren a densidades de corriente más bajas. Hay que recordar que las diferencias de concentración en la capa del catalizador afectan el rendimiento de la pila de combustible de dos formas: primera, disminuyendo el voltaje de Nernst (termodinámico) y, segunda, aumentando las pérdidas de activación (velocidad de reacción). Ahora examinaremos ambos efectos en detalle. Asombrosamente, vamos a encontrar que ambos conducen al mismo resultado. Este resultado, cuando se generaliza, es lo que se refiere como sobrevoltaje de concentración de la celda de combustible, η_{conc} . En aras de la claridad y la simplicidad, consideraremos solo los efectos de agotamiento de los reactivos al deducir las expresiones del

sobrevoltaje de concentración. Estas expresiones se pueden desarrollar de manera análoga si se consideraran los efectos de la acumulación de los productos en su lugar.

La primera forma en que la concentración afecta al rendimiento de la celda de combustible es mediante la ecuación de Nernst. Esto se debe a que el voltaje termodinámico reversible real de una celda de combustible está determinado por las concentraciones de reactivos y productos en los sitios de la reacción, no en la entrada de la celda de combustible. Recordando la forma de la ecuación de Nernst (60), y considerando una celda de combustible con una sola especie reactiva para simplificar como habíamos planteado previamente, descuidaremos los efectos de la acumulación de los productos en este tratamiento. Siguiendo la notación de las secciones anteriores: c_R^* = concentración de reactivo de la capa de catalizador, c_R^0 = concentración de reactivo global. Nos interesa calcular el incremento de la pérdida de voltaje debido al agotamiento del reactivo en la capa del catalizador que llamaremos η_{conc} . De otra forma, nos interesaría calcular cuánto cambia el potencial de Nernst cuando se usa el valor de c_R^* en lugar del valor de c_R^0 de forma que tenemos la expresión (229):

$$\eta_{conc,Nernst} = E_{Nernst}^0 - E_{Nernst}^* = \left(E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_R^0} \right) - \left(E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{c_R^*} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_R^0}{c_R^*} \quad (229)$$

donde E_{Nernst}^0 es el voltaje de Nernst usando valores c^0 y E_{Nernst}^* es el voltaje de Nernst usando los valores c^* . Comoquiera que c_R^0 se puede escribir en términos de la densidad de corriente límite a partir de la ecuación (228), obteniendo la relación (230):

$$c_R^0 = \frac{j_L \delta}{nF D_{efec}} \quad (230)$$

y que c_R^* puede ser escrita en términos de la ecuación de difusión (227), sustituyendo da lugar a la expresión (231),

$$c_R^* = c_R^0 - \frac{j \delta}{nF D_{efec}} = \frac{j_L \delta}{nF D_{efec}} - \frac{j \delta}{nF D_{efec}} \quad (231)$$

Operando puedo fácilmente se puede obtener la relación (232):

$$\frac{c_R^0}{c_R^*} = \frac{j_L}{j_L - j} \quad (232)$$

Sustituir este resultado en nuestra expresión para η_{conc} proporciona el resultado final buscado dado por la expresión (233):

$$\eta_{conc,Nernst} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (233)$$

Tenga en cuenta que esta expresión es válida solo para $j < j_L$ (j nunca debería ser mayor que j_L de todos modos). Para $j \ll j_L$, esta expresión implica que la pérdida de concentración η_{conc} será menor; sin embargo, cuando $j \rightarrow j_L$, η_{conc} aumenta bruscamente.

La segunda forma en que la concentración afecta al rendimiento de la pila de combustible es a través de la cinética de reacción. Esto se debe a que la cinética de reacción también depende de las concentraciones de reactivos y productos en los sitios de reacción. Ya se ha tratado que la cinética de reacción puede ser descrita por la ecuación (172) de Butler-Volmer, donde c_R^* y c_P^* son las concentraciones arbitrarias, j_0^0 se mide en los valores de referencia de la concentración de reactivos y productos reactivo de referencia y los valores de concentración de producto c_R^{0*} y c_P^{0*} . Hay que tener en cuenta que c_R^{0*} y c_P^{0*} , que son los valores de referencia de la concentración de reactivos y

productos, pueden ser diferentes de c_R^0 y c_R^0 que son los valores de concentración global de reactivos y productos en nuestra celda de combustible. Nos interesa principalmente la región de alta densidad de corriente, ya que aquí es donde los efectos de concentración se vuelven más acusados. A alta densidad de corriente, el segundo término en la ecuación de Butler-Volmer desaparece y la expresión se simplifica a la siguiente expresión (234):

$$j = j_0^0 \left(\frac{c_R^*}{c_R^{0*}} e^{\alpha n F \eta_{act} / (RT)} \right) \quad (234)$$

que escrita en términos del sobrevoltaje de activación da lugar a la siguiente relación (235):

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j c_R^{0*}}{j_0^0 c_R^*} \quad (235)$$

Como anteriormente, nos interesa calcular el incremento de la pérdida de voltaje debido al agotamiento del reactivo en la capa de catalizador (η_{conc}). Dicho de otro modo, nos interesa calcular cuánto cambia la sobretensión de activación (236) cuando se usan los valores c_R^* en lugar de los valores de c_R^{0*} , teniendo en cuenta que c_R^{0*} y c_R^0 son diferentes:

$$\eta_{conc, BV} = \eta_{act}^* - \eta_{act}^0 = \left(\frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j c_R^{0*}}{j_0^0 c_R^*} \right) - \left(\frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j c_R^{0*}}{j_0^0 c_R^0} \right) = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{c_R^0}{c_R^*} \quad (236)$$

Introduciendo la relación (232) en (236) se obtiene la relación (237):

$$\eta_{conc, BV} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (237)$$

Este resultado difiere de nuestra expresión anterior para las pérdidas de concentración (ecuación 233) solo por un factor α . Dado que los dos efectos son prácticamente idénticos, puede generalizarse la pérdida total de concentración de la siguiente manera (ecuación 238):

$$\eta_{conc} = \eta_{conc, Nernst} + \eta_{conc, BV} = \left(\frac{RT}{n F} \right) \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \ln \frac{j_L}{j_L - j} = c \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (238)$$

donde c es una constante, de valor dado por la ecuación (239):

$$c = \left(\frac{RT}{n F} \right) \left(1 + \frac{1}{\alpha} \right) \quad (239)$$

Ahora estamos en condiciones de explorar con más detalle cómo las pérdidas de concentración afectan a la curva $j-V$ de la celda de combustible. De acuerdo con las ecuaciones (229 y 236), la diferencia entre la concentración de reactivos en la superficie del catalizador (c_R^*) frente a la global (c_R^0) provoca las pérdidas de concentración. Cuanto más severo es el agotamiento de la concentración dentro de la capa de catalizador (es decir, a menor c_R^*), mayor es la pérdida de concentración. Considerando primero las pérdidas de concentración nernstianas, la ecuación (229) nos dice que el agotamiento de la concentración de reactivo provoca una caída en el potencial de Nernst. El efecto de esta pérdida de concentración nernstiana se puede ilustrar directamente en la curva $j-V$ de la celda de combustible, como se muestra en la figura 5.5. La curva del voltaje ideal E y la pérdida de activación A en la figura 124 representan el rendimiento de una pila de combustible cuando la concentración en la capa de catalizador es exactamente la misma que la concentración global (agotamiento cero). Normalmente, esta condición de agotamiento cero solo ocurre a densidad de corriente cero. Tan pronto como la celda de

combustible comienza a generar corriente, el consumo de reactivo conduce a una disminución de la concentración de reactivo en la superficie del catalizador. Debido a que el voltaje de Nernst depende de la concentración de reactivo en la superficie del catalizador, una disminución en la concentración de reactivo dentro de la capa de catalizador provoca una disminución proporcional en el voltaje Nernstiano ideal para la pila de combustible. Esta nueva curva de voltaje Nernstiano se muestra por E' en la figura 124. La diferencia entre E y E' representa la pérdida de concentración obtenida de la ecuación (229).

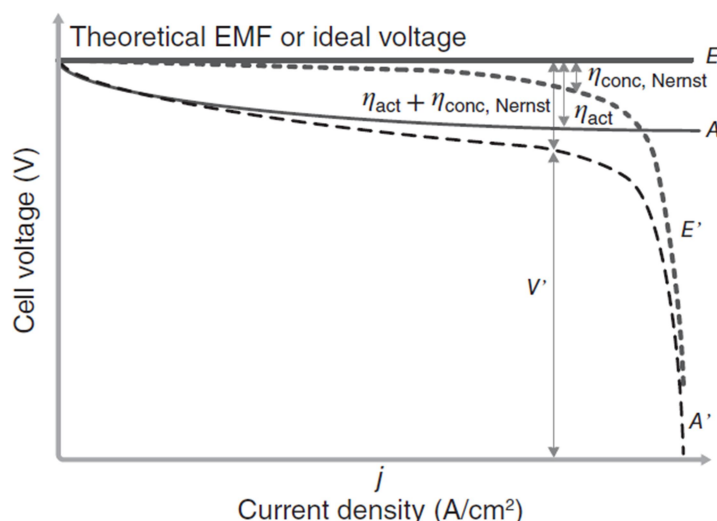


Figura 124 – Pérdidas debidas a la concentración por efectos nernstianos [11].

Por ahora, ignoraremos el impacto de las pérdidas de concentración en la curva de las pérdidas de activación, sin embargo, se debe reconocer que, aunque ignoramos el efecto de la concentración en las pérdidas de activación, la curva de pérdidas de activación aún debe evolucionar hacia abajo de A a A' porque E ha evolucionado hacia abajo a E' . El aumento de las pérdidas nernstianas debido al agotamiento del reactivo, mostrado por el cambio de E a E' , por lo tanto, causa un cambio en la curva del voltaje de la celda de combustible de V a V' . Si consideremos ahora el impacto de las pérdidas de concentración en la curva de las pérdida de activación. Como se describe en la ecuación (236), el agotamiento de los reactivos en la capa del catalizador provoca un aumento de las pérdidas de activación. Como se muestra en la figura 125, esto provoca un cambio en la curva de las pérdidas de activación de A' a A^* . La diferencia entre A' y A^* representa las pérdidas de activación obtenidas de la ecuación (236). Esta pérdida está nombrada como $\eta_{conc, BV}$ en la figura 125. Las pérdidas combinadas debidas a $\eta_{conc, Nernst}$ y $\eta_{conc, BV}$, por lo tanto, reducen el voltaje total de la celda de combustible a V^* , que captura ambas pérdidas. La línea de puntos en la figura 125 representa el comportamiento de funcionamiento $j-V$ de una celda de combustible considerando tanto las pérdidas de activación como las pérdidas de concentración al mismo tiempo. A medida que la densidad de corriente aumenta, la concentración de los reactivos en la capa del catalizador disminuye proporcionalmente. En consecuencia, las pérdidas de concentración son especialmente dañinas en la región de alta densidad de corriente de la curva $j-V$.

Curiosamente, el comportamiento real de la celda de combustible a menudo exhibe un valor de c efectivo, que es mucho mayor que la calculada por la ecuación (239). Por

tanto, en muchos casos, el valor de c se obtiene empíricamente. Observando la discrepancia entre los valores reales de c y el valor calculado por el tratamiento teórico que hemos proporcionado, se ha planteado una descripción más general para el tratamiento de las pérdidas debidas a la transferencia de masa en celdas de combustible, que sugiere que se debe utilizar la siguiente fórmula (240) para calcular las pérdidas de concentración:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{1 + rB}{1 + B} \right) \quad (240)$$

donde B es la fuerza impulsora general de transferencia de masa.

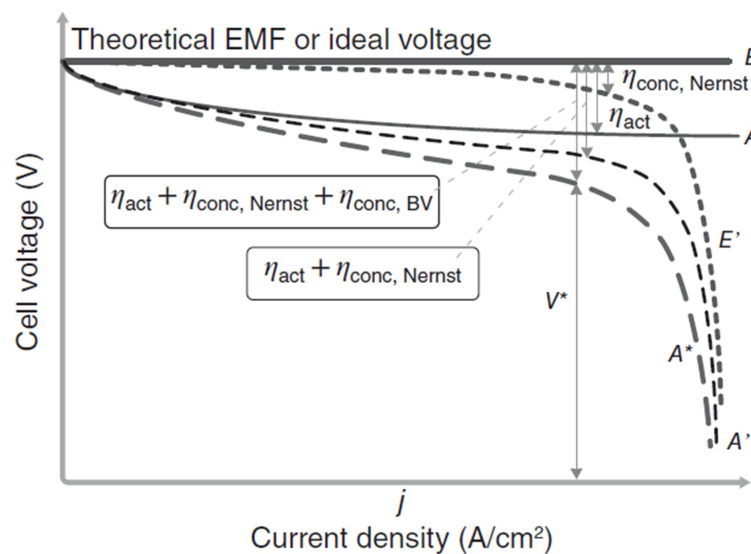


Figura 125 – Efecto de las pérdidas de concentración sobre el rendimiento de la celda de combustible [11].

La figura 125 muestra el efecto de las pérdidas de concentración en el comportamiento j - V de una celda de combustible. Las curvas de esta figura se generaron para varios valores de j_L (1, 1.5 y 2 A/cm², respectivamente) mientras que c se mantuvo constante ($c = 0.0388$ V usando $T = 300K, n = 2, \alpha = 0.5$). Como indican claramente las curvas, la pérdida de concentración solo afecta significativamente al rendimiento de la celda de combustible a alta densidad de corriente (cuando j se acerca a j_L). Aunque las pérdidas de concentración aparecen principalmente a alta densidad de corriente, su efecto es importante y severo. El inicio de una pérdidas de concentración significativas marca el límite práctico del rango de la capacidad de operación de una celda de combustible. Como se muestra en la figura 125, aumentar j_L puede extender enormemente el rango del voltaje operativo de una celda de combustible; por lo tanto, el diseño del transporte de masa es un área activa de la investigación actual sobre las celdas de combustible. Recordando la relación (228) que definía j_L , esta ecuación muestra que la densidad de corriente límite depende de D^{efec} , c_R^0 y δ , donde D^{efec} , y δ están determinados principalmente por el electrodo. Existen muchas limitaciones en el diseño de electrodos, por lo que a menudo es difícil optimizar el electrodo únicamente por las propiedades relacionadas con el transporte de masa. En cambio, la estructura de flujo a menudo proporciona las mejores oportunidades para la optimización del transporte de masa. El diseño de la estructura de flujo afecta a la densidad de corriente límite porque determina c_R^0 , la concentración global de reactivos (o producto) en los canales de flujo. Es importante darse cuenta de que c_R^0 no es constante durante el flujo en los canales dentro

de la celda de combustible. En cambio, c_R^0 disminuye con la distancia a lo largo de los canales de flujo de una celda de combustible porque los reactivos se están consumiendo. Los mejores diseños de las estructuras de flujo minimizan este efecto de agotamiento del gas de modo que c_R^0 es constantemente alta en todo el dispositivo de la celda de combustible, factor que es a menudo la mejor manera de minimizar las pérdidas de concentración en una celda de combustible.

Las estructuras de flujo de las celdas de combustible están diseñadas para distribuir los reactivos a través de la celda de combustible. Quizás la estructura de flujo más simple que se puede plantear sería una estructura de una sola cámara. Para hacer una estructura de flujo de una sola cámara, podríamos encapsular todo el ánodo de la celda de combustible en un solo compartimento, luego introducir gas H_2 desde una esquina. Desafortunadamente, este diseño de cámara única conduciría a un rendimiento deficiente de la celda de combustible. El H_2 tendería a estancarse dentro de la cámara, lo que conduce a una mala distribución del reactivo y a elevadas pérdidas debidas al transporte de masa. En las celdas de combustible reales, las pérdidas debidas al transporte de masa se minimizan mediante el empleo de intrincadas estructuras de flujo, que contienen muchos canales de flujo más pequeños. En comparación con el diseño de cámara única, un diseño empleando muchos canales de flujo pequeños mantiene los reactivos fluyendo constantemente a través de la celda de combustible, fomentando la convección uniforme, la mezcla y la distribución homogénea de los reactivos. Los diseños de canales de flujo pequeños también proporcionan más puntos de contacto en la superficie del electrodo del que se puede recolectar la corriente eléctrica de la pila de combustible. Para hacer esta estructura de flujo de la celda de combustible, el diseño del canal de flujo generalmente está estampado, grabado, o mecanizado en una placa de campo de flujo. Los canales (puede haber decenas o incluso cientos de ellos) a menudo serpentean, giran en espiral y oscilan a través de la placa del campo de flujo desde una entrada de gas en una esquina a una salida de gas en otra esquina. El análisis del transporte de gas por convección en estas complejas estructuras de flujo de la celda real solo es realmente posible con métodos numéricos. Una técnica común es utilizar una herramienta de simulación por computadora conocida como modelado mediante la dinámica de fluidos computacional (CFD). El empleo de estas técnicas no obvia la necesidad de un análisis básico de posibles escenarios de flujo simples. Este tipo de análisis básico, que se basa en los principios de la mecánica de fluidos, puede ofrecer una gran comprensión del transporte de masa en las celdas de combustible y del diseño de la estructura de flujo.

Es importante darse cuenta de que cuando hablamos de fluido en el contexto del transporte de masa de la celda de combustible, normalmente estamos hablando de un gas. Usamos la mecánica de fluidos para establecer las reglas que gobiernan cómo fluyen los gases a través de los canales de flujo de la celda de combustible. La naturaleza del flujo de fluidos en canales confinados se caracteriza por un importante número adimensional conocido como el número de Reynolds, Re definido mediante la ecuación (241):

$$Re = \frac{\rho VL}{\mu} = \frac{VL}{\nu} \quad (241)$$

donde V es la velocidad característica del flujo (m/s), L es la longitud característica del flujo (m), ρ es la densidad del fluido (kg/m^3), μ es la viscosidad del fluido ($kg/(m \cdot s)$ o $(N \cdot s)/m^2$), y ν es la viscosidad cinemática (m^2/s). (La viscosidad cinemática es la relación de μ sobre ρ). Físicamente, el número de Reynolds describe la relación entre las fuerzas de inercia y las fuerzas viscosas en un flujo dinámico. Independientemente del tipo de fluido, la velocidad del flujo o la geometría, flujos con el mismo número de Reynolds muestran un comportamiento viscoso similar. Todos los fluidos tienen una

viscosidad característica. La viscosidad mide la resistencia al flujo del fluido. En la escala microscópica, la viscosidad mide la facilidad con que las moléculas se deslizan unas sobre otras cuando son impulsadas por una fuerza cortante. Por lo tanto, se puede considerar como una medida de la fricción interna del fluido. Matemáticamente, la viscosidad relaciona el esfuerzo cortante τ_{xy} con la velocidad de deformación $\dot{\epsilon}_{xy}$. Para fluidos simples como agua y gases, la relación entre el esfuerzo cortante y la velocidad de deformación es lineal y viene dada por la expresión (242):

$$\tau_{xy} = 2\mu\dot{\epsilon}_{xy} = 2\mu\frac{1}{2}\left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}\right) \quad (242)$$

donde u es la velocidad del fluido (m/s) en la dirección x y v es la velocidad del fluido (m/s) en la dirección y .

Considerando el origen microscópico de la viscosidad, no es sorprendente que μ sea fuertemente dependiente con la temperatura. La viscosidad aumenta al aumentar la temperatura de los gases. Para gases diluidos, la dependencia de la temperatura de la viscosidad se puede aproximar mediante una ley simple dada por la expresión (243):

$$\frac{\mu}{\mu_0} \sim \left(\frac{T}{T_0}\right)^n \quad (243)$$

o por la ley de Sutherland usando la teoría cinética de los gases mediante la ecuación (244):

$$\frac{\mu}{\mu_0} \sim \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1.5} \frac{T_0 + S}{T + S} \quad (244)$$

En estas ecuaciones, n , μ_0 , T_0 y S pueden obtenerse experimentalmente o a través de la teoría cinética. Para la mayoría de los gases de interés, los valores de viscosidad obtenidos de estas ecuaciones dan un error menor del 3% en una amplia gama de temperaturas (0 – 1000°C). Existen tablas que resumen los valores de los gases comunes incluyendo los relevantes para las celdas de combustible. La viscosidad también depende de la presión y aumenta lentamente al aumentar la presión. Las pilas de combustible rara vez funcionan a presiones de gas superiores a 5 atm. A estas bajas presiones, se aplica el límite de baja densidad para la viscosidad, y los efectos de la presión sobre la viscosidad pueden ignorarse. Por tanto, no consideraremos los efectos de la presión sobre la viscosidad. Las corrientes de gas en las celdas de combustible rara vez se componen de una sola especie, se suele funcionar con mezclas de gases. La siguiente expresión semiempírica (245) proporciona una buena aproximación de la viscosidad de una mezcla de gases.

$$\mu_{mezcl} = \sum_{i=1}^N \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^N x_j \phi_{ij}} \quad (245)$$

donde ϕ_{ij} es un número adimensional obtenido de la relación (246):

$$\phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{1/2} \left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{1/4}\right]^2 \quad (246)$$

donde N es el número total de especies en la mezcla, x_i , x_j son las fracciones molares de las especies i y j , y M_i , M_j son las masas moleculares (kg/mol) de las especies i y j . En la mayoría de las condiciones, el flujo de gas en los canales de flujo de las celdas de combustible es bastante suave o laminar. El flujo turbulento es extremadamente raro en

los canales de flujo de las celdas de combustible. El límite entre flujo laminar y turbulento está determinado por el número de Reynolds, Re .

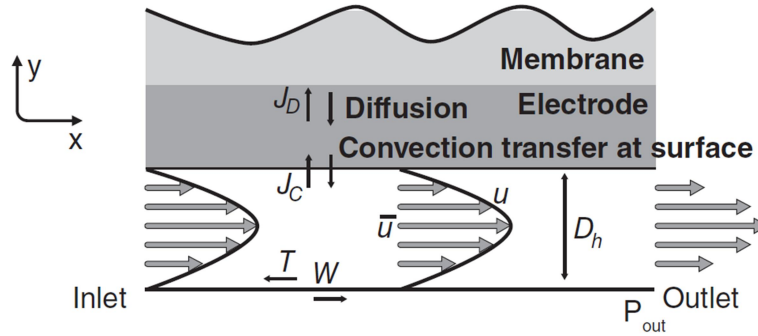


Figura 126 – Esquema bidimensional del transporte de masa en los canales de flujo de una celda de combustible [11].

La figura 126 ilustra (en 2D) la típica situación del transporte de masa en un canal de flujo de una celda de combustible. En este diagrama, tenemos un gas que se mueve de izquierda a derecha a través del canal de flujo a una velocidad media \bar{u} . La diferencia de presión entre la entrada (p_{en}) y la salida (p_{sal}) impulsa el flujo del fluido. Aumentando la caída de presión entre la entrada y la salida aumentará la velocidad media del gas en el canal, mejorando la convección. Para canales de flujo circular, la relación entre la caída de presión y la velocidad media del gas puede calcularse a partir de la relación (247):

$$\frac{dp}{dx} = \frac{4}{D} \bar{\tau}_w \quad (247)$$

donde dp/dx es el gradiente de presión, D es el diámetro del canal de flujo, y la media de la tensión cortante $\bar{\tau}_w$ se puede calcular a partir de un número no dimensional llamado factor de fricción, f mediante la expresión (248):

$$f = \frac{\bar{\tau}_w}{\frac{1}{2} \rho \bar{u}^2} \quad (248)$$

donde ρ es la densidad del fluido (kg/m^3) y \bar{u} es la velocidad media del flujo (m/s). Se ha encontrado que independientemente del tamaño del canal o la velocidad del flujo, $f \cdot Re = 16$ para flujo laminar en canales circulares. Además, para canales circulares tenemos la relación (249):

$$Re = \frac{\rho \bar{u} D}{\mu} \quad (249)$$

Combinando las ecuaciones (247, 248 y 249), y el hecho de que $f \cdot Re = 16$, la caída de presión y la velocidad media del gas pueden estar relacionadas mediante la ecuación (250):

$$\frac{dp}{dx} = \frac{32 \bar{u}}{D^2} \quad (250)$$

Desafortunadamente, la mayoría de los canales de flujo de las celdas de combustible son rectangulares en lugar de circulares. Para canales rectangulares, la relación (250) no se puede utilizar. Para canales rectangulares, debemos utilizar un diámetro hidráulico definido mediante (252) para calcular el número de Reynolds efectivo en comparación con un canal circular mediante la expresión (251):

$$Re_h = \frac{\rho \bar{u} D_h}{\mu} \quad (251)$$

$$D_h = \frac{4A}{P} = \frac{4 \times \text{área de la sección del flujo}}{\text{perímetro}} \quad (252)$$

Para canales rectangulares, la relación entre Re_h y f también es más compleja que para canales circulares. Puede aproximarse mediante la ecuación (253):

$$f Re_h = 24(1 - 1.355\alpha^* + 1.9467(\alpha^*)^2 - 1.7012(\alpha^*)^3 + 0.9564(\alpha^*)^4 - 0.2537(\alpha^*)^5) \quad (253)$$

donde α^* es la relación de aspecto de la sección transversal del canal: $\alpha^* = b/a$, donde $2a$ y $2b$ son las longitudes de los lados del canal. Para determinar $\bar{\tau}_w$ para un canal rectangular a partir de las ecuaciones (248, 251 y 253), se debe determinar el gradiente de presión usando la ecuación (247) (asegurándose de que D_h se usa en lugar de D).

Aunque el gas fluye en la dirección x de izquierda a derecha a lo largo del canal, el transporte de masa por convección también puede ocurrir en la dirección y desde el electrodo hacia dentro del canal de flujo o a la inversa desde el canal de flujo hacia el electrodo. Este tipo de transporte de masa por convección ocurre cuando la densidad de una especie i es diferente en la superficie del electrodo y en la mezcla del canal de flujo. En un cátodo de una celda de combustible, se produce agua en el electrodo. La densidad local del agua en la superficie del electrodo será mayor que la densidad del agua en el canal de flujo, lo que lleva al transporte de masa por convección de agua lejos de la superficie del electrodo. Matemáticamente, el flujo de masa debido a esta forma de transferencia de masa convectiva puede ser estimado por la ecuación (254):

$$J_{C,i} = h_m(\rho_{i,s} - \bar{\rho}_i) \quad (254)$$

donde $J_{C,i}$ es el flujo de masa convectivo ($kg/m^2 \cdot s$), $\rho_{i,s}$ es la densidad (kg/m^3) de la especie i en la superficie del electrodo, $\bar{\rho}_i$ es la densidad media (kg/m^3) de la especie i en el fluido (en la mezcla), y h_m es el coeficiente de transferencia de masa por convección (m/s). El valor de h_m depende de la geometría del canal, de las propiedades físicas de las especies i y j , y las condiciones de la pared. Comúnmente, h_m se puede encontrar a partir de un número adimensional llamado número de Sherwood (o Nusselt⁴) mediante (255):

$$h_m = Sh \frac{D_{ij}}{D_h} \quad (255)$$

donde Sh es el número de Sherwood, D_h es el diámetro hidráulico y D_{ij} es el coeficiente de difusión binario para las especies i y j . El número de Sherwood depende de la geometría del canal. Existen tablas que resumen algunos valores de Sh para geometrías que se encuentran normalmente en el diseño de los canales de flujo de las celdas de combustible. En la mayoría de los casos, solo participa una pared de un canal rectangular de una celda de combustible en el transporte de masa por convección. Las tablas distinguen entre dos números de Sherwood diferentes: los valores Sh_D se aplican cuando la densidad es uniforme a lo largo de un canal; los valores de Sh_F se aplican cuando el flujo es uniforme a lo largo de un canal. Si ni la densidad ni el flujo es uniforme a lo largo del canal, no se deben utilizar las ecuaciones (254 y 255).

Dado que el hidrógeno (ánodo) o el aire (cátodo) se consumen continuamente a lo largo de los canales de flujo de una celda de combustible, estos reactivos tienden a

⁴ El número de Nusselt se aplica a los problemas de transporte de calor por convección. Debido a la similitud entre calor y transferencia de masa, ambos números son esencialmente los mismos.

agotarse, especialmente cerca de la salida. Este agotamiento plantea un efecto adverso en el rendimiento de la celda de combustible, ya que las pérdidas de concentración aumentan a medida que las concentraciones de reactivo disminuyen.

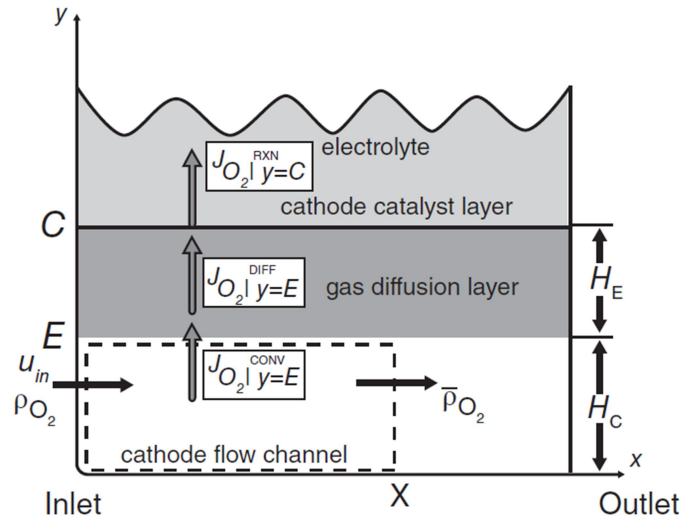


Figura 127 – Esquema de un modelo de transporte bidimensional incluyendo la difusión y la convección [11].

Vamos a desarrollar un modelo de transporte de masa 2D simple para un cátodo de una celda de combustible, y usaremos este modelo para determinar cómo la densidad (concentración) de oxígeno disminuye a lo largo del canal de flujo utilizando un balance de flujo másico a una escala macro. Considere la geometría de la mitad de una PEMFC simple que se muestra en la figura 127. El oxígeno puro fluye de izquierda a derecha a lo largo del canal de flujo que se muestra en este diagrama desde la entrada de la celda de combustible hasta la salida de la celda de combustible. A medida que el gas viaja de izquierda a derecha a lo largo del canal de flujo, se va consumiendo. El flujo en la dirección y $J_{O_2}|_{y=E}$ representa el oxígeno gas que se elimina del canal de flujo por transporte de masa convectiva hacia la capa de difusión del gas. Este oxígeno gas entonces se difunde a la capa de catalizador donde reacciona para producir la corriente de la celda de combustible. Para este modelo simple, se asume que el canal de flujo tiene una sección transversal cuadrada. También se hacen algunas suposiciones simplificadoras adicionales:

1. La capa de catalizador es infinitamente delgada. Ésta es una aproximación bastante buena ya que las capas de catalizador reales son muy delgadas ($\sim 10 \mu m$) en comparación con las capas de difusión de gas ($100\text{--}350 \mu m$) en PEMFC.
2. El agua existe solo en forma de vapor.
3. El transporte de masa difusivo domina en la capa de difusión. Además, solo se considera la difusión en la dirección y .
4. La convección domina en el canal de flujo.

La densidad de corriente producida por la celda de combustible variará a lo largo de la dirección x porque la concentración de oxígeno varía a lo largo de la dirección x . Denotamos la densidad de corriente local producida por la celda de combustible en la posición X como $j(X)$. Según la ley de Faraday, si la celda de combustible produce una densidad de corriente $j(X)$ en la ubicación X , entonces el flujo másico de oxígeno que se consume es dado por la relación (256):

$$\hat{J}_{O_2}|_{x=X,y=C}^{reacc} = M_{O_2} \frac{j(X)}{4F} \quad (256)$$

Donde $\hat{J}_{O_2}|_{x=X,y=C}^{reacc}$ es el flujo másico de oxígeno ($kg/cm^2 \cdot s$), $y = C$ denota la capa de catalizador (donde tiene lugar la reacción para producir electricidad), y M_{O_2} es la masa molecular (kg/mol) de oxígeno. El flujo de oxígeno consumido por la reacción electroquímica debe ser proporcionado por difusión en la capa de difusión del gas. Como se ha visto anteriormente, la transferencia de masa difusiva es descrita por la ley de Fick que aplicada a nuestro modelo da la siguiente relación (257):

$$\hat{J}_{O_2}|_{x=X,y=E}^{dif} = -D_{O_2}^{efec} \frac{\rho_{O_2}|_{x=X,y=C} - \rho_{O_2}|_{x=X,y=E}}{H_E} \quad (257)$$

donde H_E es el espesor de la capa de difusión. En esta ecuación, hemos convertido las concentraciones molares normalmente observadas en la ley de Fick en concentraciones de masa (la densidad ρ es efectivamente una concentración de masa). El flujo $\hat{J}_{O_2}|_{x=X,y=E}^{dif}$ es, por tanto, un flujo másico en lugar de un flujo molar. El flujo de oxígeno debido al transporte difusivo a través de la capa de difusión de gas se lleva a cabo por el transporte de masa por convección entre el canal de flujo y la superficie de la capa de difusión de gas representado en el diagrama por $\hat{J}_{O_2}|_{y=E}^{conv}$. Recordando la ecuación (254) para este proceso de transporte convectivo de masa podemos escribir la relación (258):

$$\hat{J}_{O_2}|_{x=X,y=E}^{conv} = -h_m(\rho_{O_2}|_{x=X,y=E} - \bar{\rho}_{O_2}|_{x=X,y=canal}) \quad (258)$$

donde h_m es el coeficiente de transferencia de masa por convección y $\bar{\rho}_{O_2}|_{x=X,y=canal}$ es la densidad media del oxígeno en el canal de flujo. Para mantener el equilibrio de flujo, el oxígeno que fluye en las ecuaciones (256, 257 y 258) debe ser el mismo (condición de estado estacionario), que ponemos de manifiesto mediante la relación (259):

$$\hat{J}_{O_2}|_{x=X,y=C}^{reacc} = \hat{J}_{O_2}|_{x=X,y=E}^{dif} = \hat{J}_{O_2}|_{x=X,y=E}^{conv} \quad (259)$$

de modo que se pueden obtener las siguientes relaciones:

$$\hat{J}_{O_2}|_{x=X,y=E}^{conv} = M_{O_2} \frac{j(X)}{4F} \quad (260)$$

$$\rho_{O_2}|_{x=X,y=E} = \bar{\rho}_{O_2}|_{x=X,y=canal} - M_{O_2} \frac{j(X)}{4F} \frac{H_E}{D_{O_2}^{efec}} \quad (261)$$

$$\rho_{O_2}|_{x=X,y=E} = \bar{\rho}_{O_2}|_{x=X,y=canal} - M_{O_2} \frac{j(X)}{4F} \frac{1}{h_m} \quad (262)$$

Ahora, acoplamos el transporte de masa del oxígeno en la dirección y al transporte de masa del oxígeno en la dirección x en el canal de flujo considerando el balance de flujo másico global de la mezcla en el volumen de control (cuadro de puntos) en la figura 127. El oxígeno entra en este volumen de control desde la izquierda y lo abandona por la derecha. La diferencia entre la cantidad de oxígeno que ingresa por la izquierda y la cantidad de oxígeno que sale por la derecha da lugar a la cantidad de oxígeno que se marcha hacia afuera por la parte superior en la capa de difusión de gas. Matemáticamente lo podemos describir mediante la expresión (263),

$$\begin{array}{ccc} u_{entrada} H_C \bar{\rho}_{O_2}|_{x=0,y=canal} & - & u_{salida} H_C \bar{\rho}_{O_2}|_{x=X,y=canal} \\ \text{cantidad de gas} & & \text{cantidad de gas} \\ \text{que entra por la izquierda} & & \text{que sale por la derecha} \end{array} = \frac{\int_0^X (\hat{J}_{O_2}|_{y=E}^{conv}) dx}{\text{cantidad de gas hacia afuera (techo)}} \quad (263)$$

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

La ecuación (260) nos permite relacionar el gas que abandona por la parte superior del volumen de control con la densidad de corriente producida por la pila de combustible de forma que obtenemos (264):

$$\int_0^X (\dot{f}_{O_2}|_{y=E}^{conv}) dx = \int_0^X \frac{M_{O_2} j(x)}{4F} dx \quad (264)$$

Estamos buscando una expresión para el perfil del oxígeno en la dirección x en la capa de catalizador. Es decir, queremos encontrar $\rho_{O_2}|_{x=X,y=C}$. Comenzando con la ecuación (261), $\rho_{O_2}|_{x=X,y=C}$ puede determinarse por sustitución en las ecuaciones (262, 263 y 264) de forma que obtenemos la relación (265):

$$\rho_{O_2}|_{x=X,y=C} = \bar{\rho}_{O_2}|_{x=0,y=can} - \frac{M_{O_2}}{4F} \left(\frac{j(X)}{h_m} + \frac{H_E j(X)}{D_{O_2}^{efec}} + \int_0^X \frac{j(x)}{u_{entr} H_C} dx \right) \quad (265)$$

Para obtener una solución exacta, la ecuación anterior se puede resolver en combinación con la ecuación de Tafel. Sin embargo, para evitar complicaciones matemáticas, asumimos que la densidad de corriente $j(x)$ es constante a lo largo de la dirección x . Esta suposición no es del todo cierta. La concentración de oxígeno cambia a lo largo de la dirección x y, por lo tanto, la densidad de corriente local también cambiará. Incluso para cambios bastante sustanciales de la concentración de oxígeno, sin embargo, el efecto en la densidad de corriente podría ser menor. Se ha comprobado experimentalmente que un cambio en la concentración de oxígeno donde la densidad del oxígeno en la capa del catalizador disminuye en más de un factor de 4 en la salida en comparación con la entrada, resultaría en solo una disminución del 20% en la densidad de corriente local en la salida en comparación con la entrada). Por tanto si suponemos la densidad de corriente constante, la ecuación (265) se convierte en la ecuación (266):

$$\rho_{O_2}|_{x=X,y=C} = \bar{\rho}_{O_2}|_{x=0,y=canal} - M_{O_2} \frac{j}{4F} \left(\frac{1}{h_m} + \frac{H_E}{D_{O_2}^{efec}} + \frac{X}{u_{entr} H_C} \right) \quad (266)$$

Usando la ecuación (255), podemos determinar h_m basado en el número de Sherwood para un flujo constante Sh_F en el canal de flujo obteniendo la relación (267):

$$h_m = \frac{Sh_F D_{O_2}}{H_C} \quad (267)$$

Sustituyendo este resultado a la ecuación (266) se obtiene una expresión final para el perfil del oxígeno (268):

$$\rho_{O_2}|_{x=X,y=C} = \bar{\rho}_{O_2}|_{x=0,y=cana} - M_{O_2} \frac{j}{4F} \left(\frac{H_C}{Sh_F D_{O_2}} + \frac{H_E}{D_{O_2}^{efec}} + \frac{X}{u_{entr} H_C} \right) \quad (268)$$

La ecuación (268) nos dice que la densidad del oxígeno disminuye linealmente a medida que avanzamos hacia la derecha de 0 a X . Es decir, la concentración de oxígeno se reduce linealmente a medida que el gas se mueve a lo largo del canal. Los tres términos entre paréntesis representan los efectos del tamaño del canal H_C , el espesor de la capa de difusión H_E y la velocidad del flujo de entrada u_{entr} en ese orden. Suministrando más oxígeno (aumentando la velocidad) mejora el transporte de masa, aumentando así la densidad de oxígeno en la capa de catalizador. De forma similar, disminuir el espesor de la capa de difusión H_E también aumenta la densidad del oxígeno en la capa de catalizador. El efecto del tamaño del canal H_C es un poco complicado de evaluar, ya que aparece H_C tanto en el primer como en el tercer término entre paréntesis.

Sin embargo, si asumimos que el suministro de gas total a la celda de combustible (ya sea en volumen o en masa) es constante, tenemos la relación (269):

$$N_{total} = u_{entr}H_C = constante \quad (269)$$

Por tanto, si la velocidad de suministro del oxígeno es constante, $u_{entr}H_C$ es fijo. En este caso, disminuir el tamaño del canal H_C aumentará la densidad del oxígeno.

En términos más generales, la estructura del flujo sirve a dos propósitos: (1) suministrar los gases reactivos y eliminar los productos de reacción y (2) recoger la corriente eléctrica generada por la celda de combustible. A pesar de estas tareas aparentemente simples, las estructuras de flujo están sujetas a un conjunto desafiante de criterios de selección de materiales:

- Alta conductividad eléctrica.
- Alta resistencia a la corrosión.
- Alta compatibilidad química.
- Alta conductividad térmica.
- Alta estanqueidad a los gases.
- Alta resistencia mecánica.
- Bajo peso y volumen.
- Facilidad de fabricación.
- Rentabilidad.

El material más utilizado para las placas de flujo de las celdas de combustible de baja temperatura es el grafito. El grafito satisface la mayoría de los criterios discutidos anteriormente excepto para la facilidad de fabricación, el coste y la alta resistencia mecánica. Estos criterios no se cumplen debido a los costosos requisitos de mecanizado y la fragilidad intrínseca del material. Asombrosamente, el mecanizado de grafito es tan caro que las placas de grafito pueden conllevar hasta la mitad del coste de un sistema de pila de combustible. Las alternativas al grafito incluyen metales resistentes a la corrosión como el acero inoxidable. En general, las placas de metal ofrecen una fabricación menos costosa y una mayor resistencia mecánica en comparación con las placas de grafito. Las placas de flujo de metal delgadas pueden reducir significativamente el volumen y el peso de un sistema de pila de combustible. Un tema crítico concerniente a las placas de metal es la formación de óxidos metálicos superficiales. Incluso una fina capa de óxido aumentará la resistencia de contacto entre la placa de flujo y el electrodo, dando como resultado un rendimiento degradado de la celda de combustible. Este problema ha sido parcialmente superado por el uso de revestimientos superficiales resistentes a la corrosión, aunque la estabilidad a largo plazo de tales revestimientos es un factor que necesita mejorarse. Las placas de flujo en las celdas de combustible de alta temperatura están hechas de cerámica como la cromita de lantano (para altas temperaturas) o acero inoxidable ferrítico (para temperaturas moderadas). En SOFC y MCFC, la estabilidad y durabilidad de las placas de flujo son críticas, ya que la alta temperatura de funcionamiento facilita la degradación. Además, cualquier desajuste térmico entre el material de la placa y el material del electrodo será una fuente de estrés mecánico grave durante los ciclos térmicos. Por tanto, las propiedades térmicas de la placa de flujo debe coincidir cuidadosamente con las del resto del sistema de la celda de combustible. Ciertos diseños de SOFC, como las SOFC tubulares, no requieren placas de flujo y evitan el problema del sellado de alta temperatura [11].

Como se mencionó anteriormente, las placas de flujo contienen docenas o incluso cientos de finos canales (o ranuras) para distribuir el flujo de gas sobre la superficie de la celda de combustible. La forma, el tamaño y el patrón de los canales de flujo pueden afectar significativamente al rendimiento de una celda de combustible. Elegir el patrón de

flujo correcto es especialmente crítico para las PEMFC, por eso los esfuerzos de diseño de los campos de flujo a menudo se enfocan en la capacidad de remoción del agua del lado del cátodo. Las placas de campos de flujo mal diseñadas dejan ciertas regiones inundadas agua líquida, bloqueando así el acceso al gas y reduciendo la corriente de salida de la celda. Tales regiones de bloqueo no solo reducen el rendimiento, sino que pueden causar daños irreversibles a la celda de combustible. Esto se debe a que la polaridad se puede revertir localmente en las regiones sin gas, lo que lleva a una corrosión y degradación del material. Aunque los grupos de investigación y desarrolladores emplean una amplia variedad de patrones de flujo, la mayoría caen bajo tres arquetipos básicos de patrones de flujo:

1. Flujo paralelo.
2. Flujo en serpentin.
3. Flujo interdigitado.

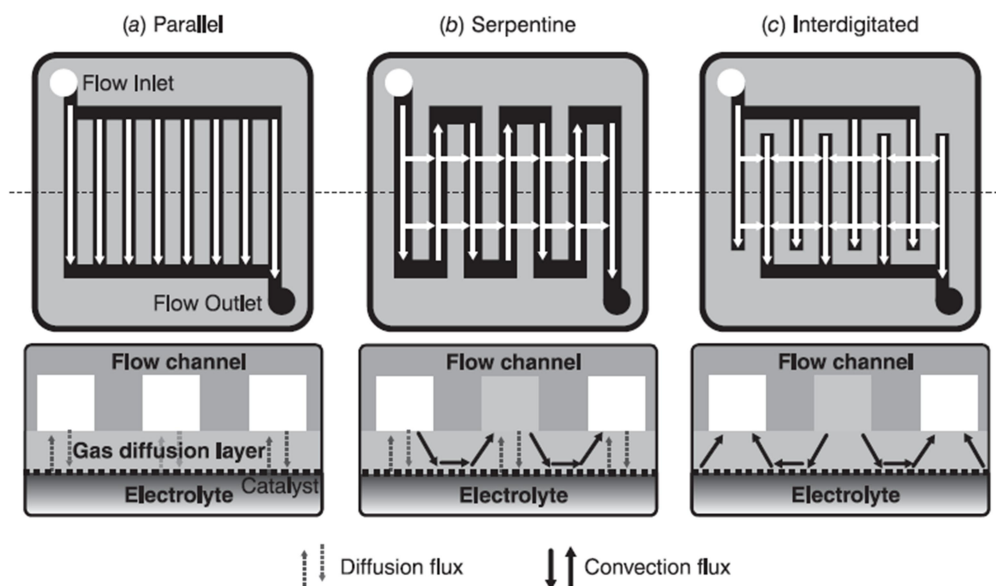


Figura 128 - Modos de transporte de gas en diversas geometrías de canales de flujo. Cada tipo de canal induce un esquema diferente de transporte convectivo en el electrodo [11].

En una configuración paralela, el flujo entra uniformemente en cada canal recto y sale por su correspondiente salida, (ver figura 128a.) Una ventaja significativa del patrón paralelo es la baja caída de presión total entre la entrada y la salida de gas. Sin embargo, cuando el ancho del campo de flujo es relativamente grande, la distribución del flujo en cada canal puede no ser uniforme. Esto provoca la acumulación de agua en ciertas áreas del canal, lo que aumenta las pérdidas por transferencia de masa y la correspondiente disminución de la densidad de corriente. Varios desarrolladores de pilas de combustible emplean este tipo de canal en sus sistemas de pilas de combustible PEMFC. La geometría más común que se encuentra en los prototipos de pilas de combustible es la de flujo en serpentin. La ventaja de este patrón radica en la capacidad de eliminación de agua. Solo existe una trayectoria de flujo en el patrón, por lo que el agua líquida se ve obligada a salir del canal. (ver la figura 128b.) Desafortunadamente, en celdas de área grande, un diseño con esta geometría conduce a una gran caída de presión. Se han investigado varias variaciones del diseño en serpentin, como la configuración paralelo-serpentin. Este diseño híbrido, que combina las ventajas de los patrones serpentinos y paralelos, se utiliza en las pilas Ballard PEMFC. El diseño interdigitado promueve la

convección forzada de los gases reactivos a través de la capa de difusión de gas (ver la figura 128c). Sujeto a mucha atención reciente, las investigaciones muestran que este diseño proporciona una gestión del agua mucho mejor, lo que lleva a una mejora en el transporte de masa. La convección forzada a través de la capa de difusión de gas conduce a importantes pérdidas por caída de presión. Sin embargo, hay evidencia de que esta gran desventaja podría superarse parcialmente empleando un espaciado de los nervios extremadamente pequeño. Además del patrón del canal, la forma y el tamaño del canal también pueden afectar significativamente al rendimiento. Estos parámetros se exploran mejor utilizando simulaciones numéricas por computador. Una de estas técnicas de simulación es la conocida como modelado CFD.

3.3.16. Modelado de las celdas de combustible.

Tras adquirir las herramientas necesarias para describir el funcionamiento básico de una celda de combustible, ahora es el momento de completar su estudio mediante la agrupación de todas esas herramientas juntas para construir un modelo simple completo de celda de combustible. Nuestro modelo incluirá la termodinámica, la cinética de reacción, el transporte de carga y la transferencia o el transporte de masa. Después de abordar el panorama general en el contexto de un modelo simple de celda de combustible, se podrá profundizar en los detalles de varios enfoques de modelado más sofisticados, como el basado en el balance de flujo, que usamos para modelar tanto una PEMFC como una SOFC. Todavía más complejo sería el enfoque CFD para el modelado de celdas de combustible. El modelado mediante la dinámica de fluidos computacional permite interacciones detalladas entre la geometría de la estructura de flujo, la dinámica de fluidos, el flujo multifásico y la reacción electroquímica que se simularán numéricamente. Estas técnicas más sofisticadas de modelado pueden proporcionar capacidad predictiva y algún día permitirán a los diseñadores de celdas de combustible optimizar mejor las celdas de combustible computacionalmente antes de probarlas en el laboratorio.

Para llegar a un modelo simple o básico de una celda de combustible recordamos que habíamos planteado que la salida de voltaje real de una celda de combustible podría calcularse comenzando con el voltaje obtenido termodinámicamente y luego restando las diversas pérdidas por sobrevoltaje (polarización) de modo que puedo plantear la siguiente expresión (270):

$$V = E_{termica} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (270)$$

dónde,

V = voltaje de funcionamiento de la pila de combustible;

$E_{termica}$ = voltaje obtenido termodinámicamente de la celda de combustible;

η_{act} = pérdidas de activación debido a la cinética de reacción;

η_{ohm} = pérdidas óhmicas de resistencia iónica y electrónica;

η_{conc} = pérdidas de concentración debidas al transporte de masa.

Se han ido determinando las expresiones básicas para cada una de las cantidades en la ecuación (270). Se analizó cómo las pérdidas de activación η_{act} podrían ser descritas por la ecuación de Butler-Volmer (o la ecuación de Tafel, más simple). Se obtuvieron gráficos, que mostraban el efecto de las pérdidas de activación sobre el rendimiento de la celda de combustible, que describían los efectos del transporte de carga y el transporte de masa sobre el rendimiento de las celdas de combustible. Como se observa en la ecuación el rendimiento de la celda de combustible viene dado simplemente por los

efectos combinados de todas estas pérdidas. El concepto se ilustra gráficamente en la figura 129. Comenzando con el voltaje obtenido termodinámicamente de la celda de combustible y luego restando gráficamente las pérdidas por activación, resistencia óhmica y efectos de concentración, nos quedamos con el rendimiento neto de la pila de combustible. Matemáticamente usando las expresiones más simples desarrolladas en los para η_{act} , η_{ohm} , y η_{conc} , el comportamiento neto de la pila de combustible $j-V$ se puede escribir de la siguiente forma dando lugar a la expresión (271):

$$V = E_{termica} - (a_A + b_A \ln j) - (a_C + b_C \ln j) - (jASR_{ohm}) - (c) \ln \frac{j_L}{j_L - j} \quad (271)$$

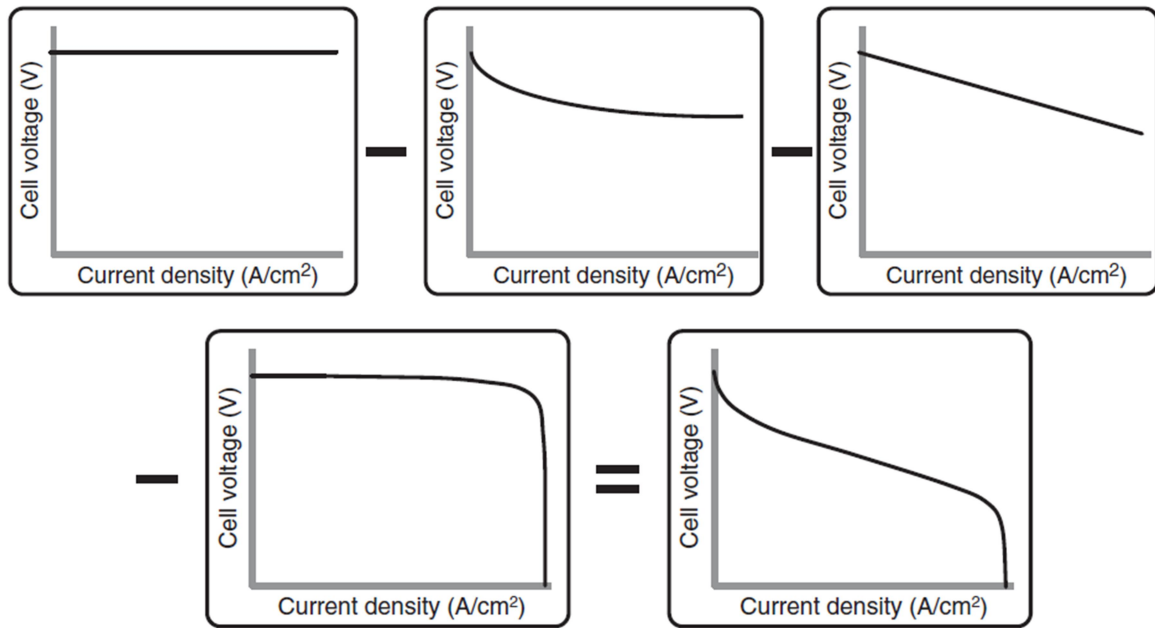


Figura 129 - Efecto de los principales factores que contribuyen al rendimiento de la pila de combustible [11].

Debido a que usamos la aproximación de Tafel para la cinética de la celda de combustible, este modelo es solo válido cuando $j \gg j_0$. Para el modelado detallado de la región de baja densidad de corriente, se requiere la fórmula completa de la ecuación de Butler-Volmer. En su forma más general, el modelo simple representado por la ecuación (271) tiene siete constantes: a_A , a_C , b_A , b_C , c , ASR_{ohm} y j_L . Sin embargo, para las celdas de combustible $H_2 - O_2$, las pérdidas cinéticas en el ánodo a menudo pueden despreciarse en comparación con las pérdidas cinéticas del cátodo (eliminando a_A y b_A). Además, si se utilizan los primeros o principales valores de a , b y c , sabemos que están realmente relacionados con dos constantes más fundamentales α y j_0 . En el caso extremadamente aerodinámico, se requieren entonces tan solo cuatro parámetros (α_C , $j_{0,C}$, ASR_{ohm} y j_L). En la realidad, encontramos que generalmente se necesita un término adicional para reflejar el verdadero comportamiento de la mayoría de los sistemas de pilas de combustible. Este término adicional, j_{fuga} , está asociado con las pérdidas parásitas de la corriente de fuga, cruce de gas y reacciones secundarias no deseadas. En casi todos los sistemas de pilas de combustible, algo de corriente se pierde debido a estos procesos parásitos. El efecto neto de esta pérdida de corriente parásita es compensada en la corriente de funcionamiento de la pila de combustible por una cantidad dada por j_{fuga} . De otra forma, la pila de combustible tiene que producir corriente extra para compensar la corriente que se pierde debido a los efectos parásitos. Gráficamente,

este efecto de pérdida se ilustra en la figura 130. Matemáticamente, podemos definir la expresión (272)

$$j_{bruta} = j_{fuga} + j \quad (272)$$

donde j_{bruta} es la corriente bruta producida en los electrodos de la celda de combustible, j_{fuga} es la corriente parásita que se desperdicia, y j es la corriente de funcionamiento real de la celda de combustible que podemos medir y utilizar. En nuestro modelo de celda de combustible, η_{act} y η_{conc} deben basarse en j_{bruta} ya que la cinética de reacción y las concentraciones de especies se ven afectadas por la corriente de fuga. En general, sin embargo, η_{ohm} debe basarse en j , ya que realmente solamente se conduce la corriente de funcionamiento a través de la celda de combustible. La corriente de fuga se desperdicia por reacciones secundarias o reacciones no electroquímicas en los electrodos y no da lugar a un flujo de corriente real a través de la celda. Por tanto, podemos reescribir nuestro modelo de celda de combustible en la siguiente forma final (273):

$$V = E_{termica} - (a_A + b_A \ln(j_{fuga} + j)) - (a_C + b_C \ln(j_{fuga} + j)) - (jASR_{ohm}) - (c) \ln \frac{j_L}{j_L - (j_{fuga} + j)} \quad (273)$$

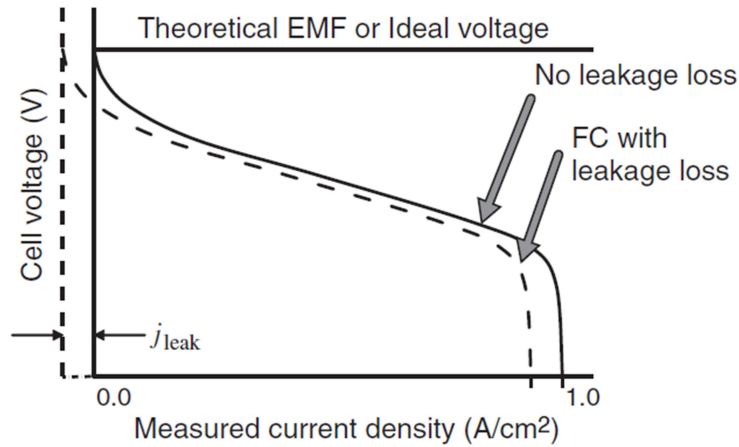


Figura 130 – Representación gráfica del efecto de una pérdida de corriente de fuga en el rendimiento general de la pila de combustible [11].

El efecto más notable de la corriente de fuga es reducir el voltaje en circuito abierto de una celda de combustible por debajo del valor obtenido termodinámicamente. A alta densidad de corriente, la densidad de corriente límite también se reducirá por la corriente de fuga. Sin embargo, en el rango medio de densidades de corriente, los efectos de la corriente de fuga tienden a ser menores o insignificantes. La inspección cuidadosa de las dos curvas de la figura 130 ilustra este efecto. El modelo simple de celda de combustible descrito por la ecuación (273) se puede utilizar para un número prácticamente ilimitado de hipotéticos escenarios. Por ejemplo, el modelo se puede utilizar para contrastar el comportamiento j - V de una celda de combustible típica de baja temperatura (por ejemplo, de electrolito de membrana de polímero) frente a una celda de combustible típica de alta temperatura (por ejemplo, de óxido sólido). En una PEMFC $H_2 - O_2$ típica, las pérdidas de activación son significativas debido a la baja temperatura de reacción, pero las pérdidas óhmicas son relativamente pequeñas debido a la alta conductividad del electrolito polimérico. En contraste, las pérdidas óhmicas tienden a dominar el

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

rendimiento de las SOFC $H_2 - O_2$, mientras que las pérdidas de activación son menores debido a la alta temperatura de reacción. Los parámetros típicos de las PEMFC y las SOFC de $H_2 - O_2$ se resumen en la tabla 7. Utilizando estos parámetros como entradas en nuestro modelo simple produce el contraste de comportamientos $j-V$ que se muestran en la figura 131. Los valores grandes de j_0 en el modelo SOFC requieren el uso de la ecuación completa de Butler-Volmer para η_{act} . Alternativamente, dado que j_0 es tan grande en las SOFC, la aproximación pequeña de η_{act} de la ecuación de Butler-Volmer se puede utilizar con éxito [11].

Tabla 7 – Resumen de valores típicos de las PEMFC de baja temperatura frente a las SOFC de alta temperatura [Adaptada de 11].

Parámetro	Valor típico para PEMFC	Valor típico para SOFC
Temperatura	350 K	1000 K
$E_{t\acute{e}rmica}$	1.22 V	1.06 V
$j_0(H_2)$	0.10 A/cm ²	10 A/cm ²
$j_0(O_2)$	10 ⁻⁴ A/cm ²	0.10 A/cm ²
$\alpha(H_2)$	0.50	0.50
$\alpha(O_2)$	0.30	0.30
ASR_{ohm}	0.01 Ω cm ²	0.01 Ω cm ²
j_{fuga}	10 ⁻² A/cm ²	10 ⁻² A/cm ²
j_L	2 A/cm ²	2 A/cm ²
c	0.2 V	0.10 V

A partir del modelo simple de pila de combustible en la sección anterior, podemos estudiar un modelo más sofisticado, un modelo 1D para las SOFC y PEMFC. Este modelo se basa en el concepto de balance de flujo. El equilibrio de flujo nos permite realizar un seguimiento de todas las especies que entran, salen y atraviesan una celda de combustible. Los modelos basados en balance de flujo son adecuados tanto para la PEMFC como para la SOFC. Generalmente las PEMFC son más difíciles de modelar porque el agua se puede transportar a través de la membrana, complicando el equilibrio del flujo. Además, en las PEMFC, el agua está presente en forma líquida. El agua líquida es mucho más difícil de modelar que el vapor de agua. Recuerde que en las SOFC todos los reactivos y los productos existen como gases (incluida el agua); esto facilita el modelado. Sin embargo, el modelado de las SOFC puede complicarse por otros problemas como el comportamiento no isotérmico y la tensión mecánica inducida por la expansión térmica. Si bien estos problemas se pueden integrar en un modelo estructural, la complejidad rápidamente se vuelve desalentadora. En los modelos actuales, por lo tanto, nos centraremos únicamente en el transporte de especies en las celdas de combustible. Haciendo un seguimiento de los perfiles de concentración de las especies

dentro de una pila de combustible modelo, podemos extraer las pérdidas electroquímicas y la curva $j-V$.

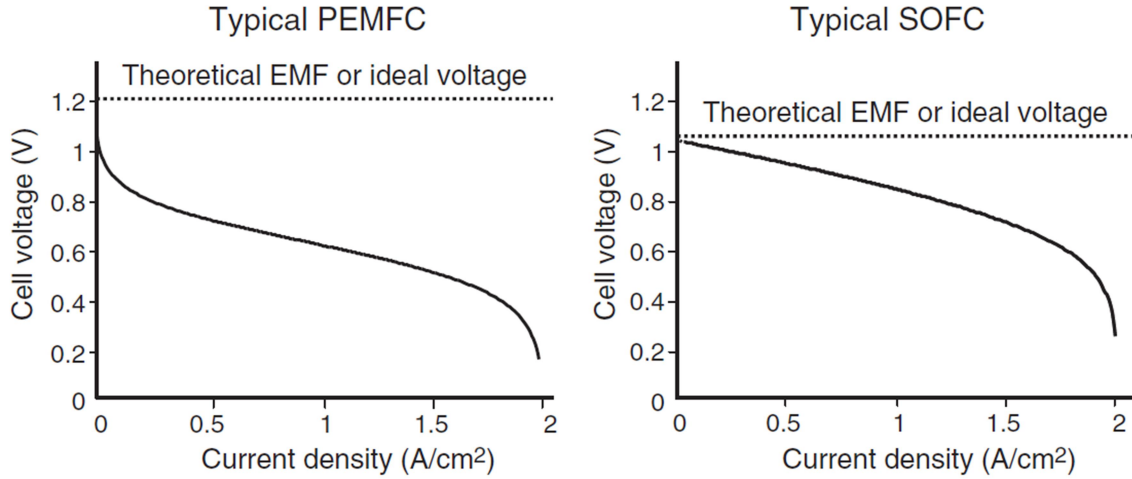


Figura 131 - Comparación de los resultados de nuestro modelo simple para una PEMFC típica en relación con una SOFC típica [11].

Un modelo de pila de combustible de equilibrio de flujo 1D comienza como un ejercicio de contabilidad muy cuidadoso. Para generar un modelo preciso, los flujos de todas las especies químicas que entran, salen y atraviesan la celda de combustible deben ser cuidadosamente detallados. La figura 132 ilustra el detalle de flujo de alto nivel necesario en nuestro modelo de celda de combustible 1D. En este diagrama, los flujos individuales se numeran consecutivamente. Mientras que el exacto significado de cada término de flujo no es importante por ahora, este diagrama esencialmente nos permite mantener la pista del H_2O y H_2 que fluyen hacia adentro/afuera del ánodo, el H_2O , N_2 y O_2 que fluyen hacia adentro/afuera del cátodo, y el H_2O y H^+ (para la PEMFC) o O^{2-} (para la SOFC) que fluyen a través de la membrana electrolítica. Los flujos de la figura 132 pueden relacionarse entre sí utilizando el principio de equilibrio de flujos, que expresa la idea de que lo que entra debe salir. En las celdas de combustible, todos los flujos pueden estar relacionados con un único flujo característico: la densidad de corriente o flujo de carga de la celda de combustible. Basado en un examen de los flujos de la figura 132a, podemos escribir la relación (274):

$$\phi(14) = \phi(5) = \phi(1) - \phi(4) = \phi(8) - \phi(13) \quad (274)$$

En otras palabras, la densidad de corriente producida por la pila de combustible debe ser igual al flujo de protones a través del electrolito, que debe igualar al flujo de hidrógeno en la capa de catalizador del ánodo, que debe igualar al flujo de oxígeno en la capa de catalizador del cátodo. Matemáticamente nos queda la expresión (275):

$$\frac{j}{2F} = \frac{J_{H^+}}{2} = J_{H_2}^A = 2J_{O_2}^C = S_{H_2O}^C \quad (275)$$

donde j , F y J representan la densidad de corriente (A/cm^2), la constante de Faraday (96484 C/mol), y el flujo molar ($mol / s \cdot cm^2$), respectivamente; $J_{H_2}^A$ representa el flujo neto de H_2 en el ánodo, o sea, el flujo de hidrógeno que entra menos el flujo de hidrógeno que sale. Ya que el flujo de hidrógeno neto es la diferencia entre lo que entra y lo que sale, representa el hidrógeno que se consume dentro de la celda de combustible por la reacción. Asimismo, $J_{O_2}^C$ representa el flujo neto de oxígeno en el cátodo. Además, hay

que tener en cuenta que la velocidad de generación de agua $S_{H_2O}^C$ ($\text{mol/s} \cdot \text{cm}^2$) en el cátodo es igual al flujo neto de hidrógeno. Por cada mol de hidrógeno que se consume, se producirá 1 mol de agua. De manera análoga, también debe satisfacerse el siguiente balance del flujo de agua (276):

$$\underbrace{\phi(2)}_{\text{ánodo}} - \underbrace{\phi(3)}_{\text{membrana}} = \underbrace{\phi(6) - \phi(7)}_{\text{cátodo}} = \phi(12) - \phi(9) - \phi(5) \quad (276)$$

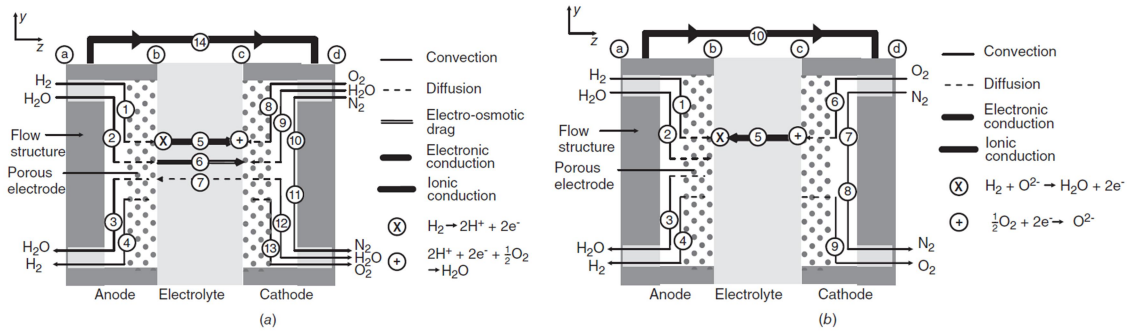


Figura 132 – Detalle del flujo: a) modelo 1D para la PEMFC; b) modelo 1D para la SOFC [11].

El flujo de agua neto en la capa de catalizador del ánodo debe ser igual al flujo neto de agua a través del electrolito, dado por el equilibrio entre la resistencia electro-osmótica y los flujos de agua de retrodifusión), el cuál debe ser igual al flujo de agua neto fuera de la capa de catalizador del cátodo. Tenga en cuenta que la generación de agua en el cátodo ($\phi(5)$) también debe incluirse para un correcto equilibrio de flujo. Matemáticamente, nos queda la expresión (277)

$$J_{H_2O}^A = J_{H_2O}^M = J_{H_2O}^C - \frac{j}{2F} \quad (277)$$

donde $J_{H_2O}^A$, $J_{H_2O}^M$ y $J_{H_2O}^C$ representa el flujo neto en la capa de catalizador del ánodo, a través del electrolito, y fuera de la capa de catalizador de cátodo, respectivamente, y $j/2F$ representa la velocidad de generación de agua en el cátodo debido a la reacción electroquímica. Si se introduce un α desconocido, que representa la relación entre el flujo de agua a través de la membrana y el flujo de carga a través de la membrana mediante la relación (278):

$$\alpha = \frac{J_{H_2O}^M}{j/2F} \quad (278)$$

podemos escribir la ecuación (277) en términos de j y α obteniendo la ecuación (279):

$$J_{H_2O}^C = \frac{j}{2F} (1 + \alpha) \quad (279)$$

Ahora, al combinar las ecuaciones (275, 277, 278 y 279), todos los flujos en la celda de combustible pueden ser conectados entre sí a través de j y α de modo que resulta la expresión (280):

$$\frac{j}{2F} = \frac{J_{H^+}^M}{2} = J_{H_2}^A = 2J_{O_2}^C = \frac{J_{H_2O}^A}{\alpha} = \frac{J_{H_2O}^M}{\alpha} = \frac{J_{H_2O}^C}{1 + \alpha} \quad (280)$$

Esta es la ecuación (280) maestra del equilibrio de flujo para nuestro modelo para la PEMFC. El principio de equilibrio de flujo capturado por esta ecuación se relaciona con lo que se conoce como las leyes de conservación. Para llegar a esta ecuación, hemos

utilizado las leyes de conservación de la masa, conservación de las especies y conservación de la carga. De manera análoga, podemos establecer una ecuación de balance de flujo (281) para una SOFC como se muestra en figura 132b:

$$\frac{j}{2F} = J_{O^{2-}}^M = J_{H_2}^A = 2J_{O_2}^C = -J_{H_2O}^A \quad (281)$$

El balance de flujo general para una SOFC es más simple que el de una PEMFC ya que solo se transportan los iones oxígeno (O^{2-}) a través del electrolito. Dado que una SOFC genera agua en el ánodo, el flujo de agua en el ánodo es igual a la densidad de corriente. Además, el flujo de agua en el cátodo será cero. Cuando configuramos las ecuaciones que gobiernan el ánodo, la membrana y el cátodo de nuestros modelos de pila de combustible, todos estarán conectados por la ecuación (280) para una PEMFC o por la ecuación (281) para una SOFC. La densidad de corriente j suele ser la cantidad conocida en el balance de flujo. Resolver nuestras ecuaciones del modelo en función de j proporcionarán información detallada sobre la concentración de oxígeno en la capa de catalizador del cátodo y el perfil de concentración de agua (o O^{2-}) en la membrana electrolítica. A partir de esta información, podemos calcular los sobrevoltajes de activación y óhmico para la pila de combustible, lo que nos permite determinar el voltaje de funcionamiento.

Para realizar un balance de flujo para las especies en la celda de combustible, es justo el momento de escribir las ecuaciones que describen cómo se mueven e interactúan las especies dentro de la celda de combustible. Estas ecuaciones se llaman ecuaciones de gobierno. Si quisiéramos incluir todos los procesos posibles que ocurren dentro de nuestra celda de combustible, tendríamos que escribir ecuaciones de gobierno para todos los diferentes fenómenos (convección, difusión, conducción, reacción electroquímica) para todas las diferentes especies (nitrógeno, hidrógeno, oxígeno, agua, iones, electrones, etc.) en todos los diferentes dominios (catalizador, ánodo, cátodo, canales de flujo, electrolito, electrodos), lo que sería muy laborioso. Afortunadamente, al hacer las siguientes suposiciones simplificadoras, la mayoría de las variables se pueden ignorar en nuestro modelo actual:

1. Se ignora el transporte por convección. Excepto en casos especiales, es extremadamente difícil obtener una solución analítica para la convección. La convección es típicamente la dominante de los fenómenos de transporte de masa en las celdas de combustible. Sin embargo, dado que nuestro modelo es un modelo 1D, podemos ignorar la convección con seguridad. Como indica la Figura 6.4, el transporte convectivo es principalmente a lo largo del eje y , pero en nuestro modelo 1D consideramos el transporte solo a lo largo del eje z .
2. Se ignora el transporte difusivo en los canales de flujo. En los canales de flujo, la difusión domina mucho menos que la convección. Como ya estamos ignorando la convección, la difusión en los canales de flujo también se pueden ignorar. Sin embargo, no ignoraremos la difusión en los electrodos.
3. Suponemos que todas las pérdidas óhmicas provienen de la membrana del electrolito. Para la mayoría de celdas de combustible, esta es una suposición razonable, porque las pérdidas óhmicas por conducción iónica en el electrolito tienden a dominar las otras pérdidas óhmicas. Esta suposición significa que podemos ignorar cualquier fenómeno de conducción que ocurra en el electrodo, la capa de catalizador y los canales de flujo.
4. Ignoramos la cinética de reacción en el ánodo. En las pilas de combustible $H_2 - O_2$, las pérdidas de activación del ánodo son generalmente mucho menores que las pérdidas de activación del cátodo, ya que la reducción del oxígeno es el proceso más lento. Suponemos que las pérdidas cinéticas en nuestro modelo de

celda de combustible está determinado por la concentración de oxígeno en la capa de catalizador del cátodo.

5. Suponemos que las capas de catalizador son extremadamente delgadas o actúan como "interfaces" (sin espesor). Con esta suposición, podemos ignorar toda la convección, difusión y procesos de conducción en la capa de catalizador, centrándose en cambio solo en la cinética de reacción. Esta es una suposición razonable para la mayoría de las PEMFC, ya que la capa de catalizador es extremadamente delgada ($\sim 10 \mu m$) en comparación con el electrodo ($100\text{--}350 \mu m$). En la mayoría de las SOFC, sin embargo, la capa de catalizador y el electrodo forman un solo cuerpo unificado. La conducción iónica y las reacciones electroquímicas pueden ocurrir en todo el espesor del electrodo. Sin embargo, por lo general, las reacciones se localizan en una región muy delgada del catalizador/electrodo que bordea el electrolito. En este caso, nuestra suposición sigue siendo justificada.
6. La última suposición que hacemos es que el agua existe solo como vapor de agua. Para las SOFC, este supuesto está justificado; solo existirá vapor de agua en una SOFC funcionando con las típicas temperaturas. En las PEMFC, sin embargo, esperaríamos que tanto el vapor de agua como el agua líquida puedan estar presentes. Desafortunadamente, sin embargo, es difícil modelar el transporte de la combinación de una mezcla de líquido y gas. Los modelos combinados de transporte de líquido y gas se conocen como modelos de flujo en dos fases. El desarrollo de un modelo de flujo de dos fases para una PEMFC es actualmente un área de investigación activa. Al ignorar el flujo en dos fases, introducimos un error significativo en nuestros resultados de distribución de agua en el cátodo de la PEMFC. Esto afectará a los resultados de sobrevoltaje del cátodo, haciendo que nuestro modelo sea menos realista. La desviación de la realidad es más pronunciada a alta densidad de corriente, cuando cantidades significativas de agua líquida se producen en el cátodo. En las pilas de combustible reales, esto provoca inundaciones, un fenómeno que nuestro modelo no puede capturar.

En estructuras de las SOFC soportadas por ánodo, varios de los supuestos de modelado enumerados anteriormente resultan problemáticos. Debido a que los componentes de una SOFC son bastante frágiles, el electrodo del ánodo, el electrodo del cátodo o el electrolito deben ser lo suficientemente gruesos para actuar como soporte. Por lo tanto, existen tres tipos potenciales de estructuras SOFC: soportadas por ánodo, SOFC soportadas por el cátodo y soportadas por el electrolito. Al modelar estructuras SOFC soportadas por el ánodo, los supuestos enumerados anteriormente no pueden utilizarse. Por ejemplo, no podemos ignorar las pérdidas de la reacción anódica para el ánodo, esto se debe a que las limitaciones de difusión del hidrógeno en las estructuras anódicas de mayor espesor pueden conducir a graves limitaciones del transporte de masa y, por lo tanto, a altas pérdidas de reacción anódica a pesar de la rápida cinética de reacción del ánodo. Los supuestos descritos anteriormente deben ser utilizados solo para las SOFC soportadas por cátodos y electrolitos.

Al resolver estas ecuaciones de gobierno, podemos determinar cómo las concentraciones de H_2 , O_2 , H_2O y N_2 varían a lo largo de nuestra celda de combustible (en la dirección z). De estos perfiles de concentración, podemos calcular el sobrevoltaje por el transporte de masa η_{conc} , el sobrevoltaje de activación η_{act} , y el sobrevoltaje óhmico η_{ohm} a diferentes niveles de densidad de corriente j . Con esta información, luego construimos la curva j - V . En los electrodos, debemos modelar los procesos de difusión para el H_2 , O_2 , H_2O y N_2 . Lo realizamos con una forma modificada (282) del modelo de difusión básico de forma que:

$$J_i = \frac{-pD_{ij}^{efec}}{RT} \frac{dx_i}{dz} \quad (282)$$

donde x_i representa la fracción molar de la especie i y p es la presión total del gas (Pa) en el electrodo, que satisface $p_i = px_i$. Esta ecuación es más conveniente porque se basa en presiones de gas en lugar de concentraciones. Puede derivarse directamente de la ecuación para la difusión utilizando la ley de los gases ideales ($p_i = c_i RT$). Hay que recordar que la difusividad efectiva D_{ij}^{efec} se obtiene usando las ecuaciones basadas en la porosidad medida/asumida de la estructura del electrodo. Esta ecuación (282) es suficiente para describir los procesos de difusión que involucran dos especies gaseosas. Sin embargo, los cátodos de las PEMFC suelen estar presentes tres especies de gases (O_2 , H_2O y N_2). En tales casos, necesitamos aplicar un modelo de difusión multicomponente como el de la ecuación de Maxwell-Stefan. Sin embargo, dado que no hay flujo de difusión de N_2 en las celdas de combustible (no hay generación ni consumo de N_2), simplemente ignoraremos el flujo del nitrógeno. Esto sacrifica la precisión del modelo pero nos permite utilizar un modelo de difusión binario simple basado únicamente en los flujos del oxígeno y agua. Habiendo utilizado las ecuaciones de difusión para describir el transporte de gas en los electrodos, ahora escribimos las ecuaciones que gobiernan el transporte de especies en el electrolito. Las ecuaciones de gobierno que usamos depende de si estamos modelando una SOFC o una PEMFC. Para las SOFC, solo debemos preocuparnos por el flujo de O^{2-} a través del electrolito. De nuestros balances de flujo mediante la ecuación (281) podemos relacionar el flujo de O^{2-} con la densidad de corriente:

$$J_{O^{2-}}^M = \frac{j}{2F} \quad (283)$$

Entonces podremos calcular las pérdidas de voltaje óhmicas mediante la ecuación (184) de forma que obtengo la ecuación (284):

$$\eta_{ohm} = j(ASR_{ohm}) = j \left(\frac{t^M}{\sigma} \right) \quad (284)$$

donde t^M es el espesor del electrolito. Para calcular la conductividad del electrolito σ , se utiliza la ecuación (213) obteniendo la ecuación (285):

$$\sigma = \frac{A_{SOFC} e^{-\Delta G_{act}/(RT)}}{T} \quad (285)$$

donde A_{SOFC} ($K / \Omega \cdot cm$) y ΔG_{act} (J / mol) generalmente se obtienen experimentalmente. Para la PEMFC, conocemos el flujo de protones de la ecuación (280). Además del protón, también debemos considerar el flujo de agua en el electrolito. El agua causa que la conductividad del electrolito varíe espacialmente. Por lo tanto, necesitamos poder calcular el perfil de agua en el electrolito. En una membrana de Nafion existen dos flujos de agua: retrodifusión y arrastre electro-osmótico. Revisando la ecuación (206), nos damos cuenta de ambos flujos, resultando en el siguiente balance de flujo de agua combinado dentro de la membrana (286):

$$J_{H_2O}^M = 2n_{arr}^{SAT} \frac{j}{2F} \frac{\lambda}{22} - \frac{\rho_{seco}}{M_m} D_\lambda \frac{d\lambda}{dz} \quad (286)$$

Las ecuaciones que gobiernan el catalizador son bastante sencillas. Como se analizó anteriormente, consideramos solo la cinética de la reacción en el cátodo. Dado que la presión parcial de oxígeno en el cátodo es el factor dominante en la determinación del sobrevoltaje catódico, podemos utilizar la forma simplificada de la ecuación de Butler-Volmer (ecuación 235) para obtener la ecuación (287):

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

$$\eta_{\text{cátodo}} = \frac{RT}{4\alpha F} \ln \frac{j c_{O_2}^0}{j_0 c_{O_2}} \quad (287)$$

donde $n = 4$ en el denominador representa el número de transferencia de electrones para una molécula de oxígeno. Para un gas ideal ($p = cRT$), la ecuación anterior se convierte en esta nueva expresión (288):

$$\eta_{\text{cátodo}} = \frac{RT}{4\alpha F} \ln \frac{j}{j_0 p^c x_{O_2}} \quad (288)$$

donde p^c es la presión total en el cátodo y x_{O_2} es la fracción molar de oxígeno en la capa de catalizador del cátodo. Hay que tener en cuenta que usamos *atm* como la unidad de presión p y la presión de referencia p_0 , que es 1 *atm*, desaparece.

Hasta ahora hemos asumido un suministro infinito de hidrógeno y oxígeno en las entradas de la celda de combustible. Físicamente, esto se representa asignando fracciones molares constantes para las especies en los límites “A” y “d” en la figura 132b. Pero, sin embargo, deberíamos considerar un caso más realista donde el oxígeno puede agotarse en estos límites dependiendo de las velocidades relativas de oxígeno aportado y consumido. También, solo se consideran los efectos del agotamiento del oxígeno. El agotamiento de hidrógeno no se considera ya que nuestro modelo ignora las pérdidas por sobrevoltaje anódico. Comúnmente, en el funcionamiento de una celda de combustible, el flujo de entrada de oxígeno y el flujo de entrada de hidrógeno se regulan de acuerdo con el número estequiométrico λ .

A medida que se introducen niveles adicionales de detalle, el modelado de las celdas de combustible se vuelve más difícil rápidamente. Para el caso del modelo 1D, hicimos una serie de supuestos simplificadores para mantener el sistema de forma manejable. Al relajar algunas de estas suposiciones, se puede generar un modelo de pila de combustible más preciso. Sin embargo, esta precisión tiene un coste de complejidad mucho mayor. Los modelos ambiciosos de celdas de combustible pueden incorporar efectos térmicos o mecánicos. El modelado térmico de las celdas de combustible es extremadamente difícil. Se deben considerar numerosos flujos de calor, incluyendo la transferencia de calor por convección a través de las corrientes de aire y combustible, transferencia de calor por conducción a través de las estructuras de las celdas de combustible, absorción/liberación de calor por cambios de fase del agua, pérdidas de entropía de la reacción electroquímica y calentamiento debido a los diversos sobrevoltajes. El modelado mecánico también es un desafío. En la mayoría de los casos, estos problemas se implementan utilizando sofisticados programas informáticos basados en métodos numéricos. Los modelos de celdas de combustible CFD utilizan métodos numéricos para simular el comportamiento de las pilas de combustible. El modelado de dinámica de fluidos computacional permite una investigación detallada y visualización de los fenómenos electroquímicos y de transporte. Es especialmente útil cuando la investigación experimental es difícil o poco práctica e ilustra una tremenda promesa y poder como herramienta de diseño de celdas de combustible [11].

3.3.17. Caracterización de las celdas de combustible.

Las técnicas de caracterización permiten la comparación cuantitativa de sistemas de pilas de combustible, se usan para distinguir los buenos diseños de pilas de combustible de los deficientes. Las técnicas de caracterización más eficaces también indican por qué una pila de combustible funciona bien o mal. Las mejores técnicas de caracterización discriminan entre las diversas fuentes de pérdidas dentro de una celda de combustible: cruce de combustible, activación, óhmica y pérdidas de concentración. Las pruebas in

situ son sumamente necesarias. Por lo general, el rendimiento de un sistema de pila de combustible no se puede determinar simplemente sumando el rendimiento de sus componentes individuales. Además de las pérdidas debidas a los propios componentes, las interfaces entre componentes a menudo contribuyen significativamente a las pérdidas totales en un sistema de pila de combustible. Por lo tanto, es importante caracterizar todos los aspectos de una pila de combustible, mientras se encuentra funcionando en condiciones de operación realistas. Las técnicas de caracterización eléctrica in situ proporcionan una gran cantidad de información sobre el comportamiento operativo de la pila de combustible. Hay muchas técnicas de caracterización ex situ útiles que pueden complementar o acentuar la información proporcionada por las pruebas in situ.

Se puede realizar una lista de las diversas propiedades de la pila de combustible que podríamos querer caracterizar:

- Rendimiento general (curva $j-V$, densidad de potencia).
- Propiedades cinéticas (η_{act} , j_0 , α , área superficial electroquímicamente activa).
- Propiedades óhmicas (R_{ohm} , conductividad electrolítica, resistencias de contacto, resistencias de electrodo, resistencias de interconexión).
- Propiedades de transporte de masa (j_L , D^{efec} , pérdidas de carga, homogeneidad reactivo/producto).
- Pérdidas parásitas (fuga, reacciones secundarias, cruce de combustible).
- Estructura de electrodos (porosidad, tortuosidad, conductividad).
- Estructura del catalizador (espesor, porosidad, carga de catalizador, tamaño de partícula, área de superficie activa electroquímicamente, utilización de catalizador, límites de triple fase, conductividad iónica, conductividad eléctrica).
- Estructura de flujo (caída de presión, distribución de gas, conductividad).
- Generación de calor/balance de calor.
- Problemas relacionados con el ciclo de vida (pruebas de tiempo de vida, degradación, ciclos, inicio/apagado, falla, corrosión, fatiga).

Ciertamente, esta lista no es exhaustiva. Sin embargo, da una sensación de literalmente docenas, si no cientos, de propiedades, efectos y problemas que contribuyen al rendimiento general y al comportamiento de una celda de combustible. Algunos de estos juegan un papel menor, mientras que otros pueden tener un gran efecto. ¿Cómo sabemos en qué propiedades enfocarnos?. ¿Cuáles son más importante para caracterizar? Esencialmente, las respuestas a estas preguntas dependen de los intereses, los objetivos y el nivel de detalle deseado. Podemos organizar nuestros objetivos en base de las dos razones principales para caracterizar las celdas de combustible:

1. Para separar las pilas de combustible buenas de las malas.
2. Entender por qué una celda de combustible determinada funciona de la forma en que lo hace.

En relación a la primera razón, la separación se suele estipular midiendo el rendimiento mediante la curva $j-V$; la celda de combustible que entrega el voltaje más alto a la densidad de corriente de interés es la mejor. Por supuesto, el rendimiento de la celda de combustible puede cambiar drásticamente dependiendo de factores como las condiciones operativas y los procedimientos de prueba. Para asegurar que las comparaciones de desempeño $j-V$ son equitativas, en condiciones de operación idénticas, deben aplicarse procedimientos de prueba e historiales de dispositivos. Además, el rendimiento mediante la curva $j-V$ es la última prueba para las nuevas innovaciones en pilas de combustible.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Es considerablemente más difícil entender por qué una celda de combustible determinada funciona como lo hace. Generalmente, la mejor manera de abordar este problema es pensar en el rendimiento de una pila de combustible en términos de las diversas categorías de pérdidas principales: pérdida de activación, pérdida óhmica, pérdida de concentración y pérdida por fugas. Si de alguna manera podemos determinar los tamaños relativos de cada una de estas pérdidas, entonces estaremos más cerca de comprender los problemas de nuestra celda de combustible. Las pruebas de diagnóstico de pilas de combustible deben poder separar varias de las pérdidas de las pilas de combustible. En el caso ideal, las técnicas de caracterización incluso debería determinar las propiedades fundamentales subyacentes de la pila de combustible, como j_0 , α , $\sigma_{electrolito}$ y D^{fec} . Existen pruebas básicas de pilas de combustible que brindan información cuantitativa general sobre el rendimiento de las pilas de combustible y técnicas de caracterización más sofisticadas que distinguen entre varias pérdidas de pilas de combustible. Con refinamiento y cuidado, algunas de estas pruebas incluso pueden usarse para determinar propiedades fundamentales.

Dividimos las técnicas de caracterización de pilas de combustible en dos tipos:

1. Técnicas de caracterización electroquímica (In Situ). Estas técnicas utilizan las variables electroquímicas de voltaje, corriente y tiempo para caracterizar el rendimiento de los dispositivos de la pila de combustible en condiciones de funcionamiento.
2. Técnicas de caracterización ex situ. Estas técnicas caracterizan la estructura detallada o propiedades de los componentes individuales que componen la celda de combustible, pero generalmente solo los componentes retirados del entorno de la celda de combustible en un forma no ensamblada, no funcional.

Dentro del área de caracterización electroquímica in situ, podemos citar estos métodos:

1. Medida de corriente-tensión ($j - V$). La técnica de caracterización más ubicua de las celdas de combustible, una medición $j - V$ proporciona una evaluación cuantitativa general del rendimiento de la pila de combustible y de la densidad de potencia de la celda de combustible.
2. Medida de la interrupción de corriente. Este método separa las contribuciones al rendimiento de la celda de combustible en procesos óhmicos y no óhmicos. Versátil, sencilla y rápida la interrupción de corriente se puede utilizar incluso para sistemas de celdas de combustible de alta potencia y es fácilmente implementado en paralelo con las mediciones de la curva $j - V$.
3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Esta técnica más sofisticada puede distinguir entre pérdidas óhmicas, de activación y de concentración. Sin embargo, los resultados pueden ser difíciles de interpretar. Además, la EIS lleva bastante tiempo, y es difícil de implementar para sistemas de pilas de combustible de alta potencia.
4. Voltamperometría cíclica (CV). Esta es otra técnica sofisticada que proporciona un conocimiento de la cinética de reacción de la celda de combustible. Como la EIS, la CV puede llevar mucho tiempo y los resultados pueden ser difíciles de interpretar. Puede requerir una modificación especializada de la celda de combustible sometida a ensayo, y/o uso de gases de ensayo adicionales como argón o nitrógeno.

En el área de caracterización ex situ, citamos los siguientes métodos:

1. Determinación de la porosidad. Las estructuras de catalizador y electrodo de las celdas de combustible eficaces deben tener una porosidad bien controlada. Varias

técnicas de caracterización determinan la porosidad de muestras de estructuras, aunque muchas de ellas son pruebas destructivas. Las técnicas más sofisticadas incluso producen distribuciones aproximadas del tamaño de los poros.

2. Medición del área de superficie (Brunauer–Emmett–Teller) (BET). El rendimiento de la celda de combustible depende críticamente del uso de catalizadores de área superficial extremadamente alta. Algunas técnicas electroquímicas arrojan valores de superficie aproximados; sin embargo, el método BET permite determinaciones de superficie ex situ de gran precisión para prácticamente cualquier tipo de muestra.
3. Permeabilidad a los gases. Incluso los electrodos de celdas de combustible altamente porosos pueden no ser muy permeables a los gases si los poros no conducen a ninguna parte. Entender el transporte de masa en los electrodos de la celda de combustible requiere por consiguiente de mediciones de permeabilidad de los electrodos de la celda además de la determinación de la porosidad. Si bien los electrodos de la celda de combustible y las capas de catalizador deben ser altamente permeables, los electrolitos deben ser herméticos a los gases. El ensayo de permeabilidad a gases de los electrolitos es fundamental para la validación de membranas ultrafinas, donde las fugas de gas pueden resultar catastróficas.
4. Determinaciones de la estructura. Una amplia variedad de técnicas de microscopía y difracción se utilizan para investigar la estructura de los materiales de las celdas de combustible. Por estructura, queremos decir tamaño de grano, estructura cristalina, orientación, morfología, etc. Esta determinación es especialmente crítica cuando se están desarrollando nuevos catalizadores, electrodos o electrolitos o cuando se utilizan nuevos métodos de procesamiento.
5. Determinaciones químicas. Además de caracterizar la estructura física, caracterizar la composición química de los materiales de las celdas de combustible también es fundamental. Por suerte, hay muchas técnicas disponibles para la composición y el análisis químicos. A menudo, lo más difícil es decidir qué técnica es mejor para una situación determinada.

Todas las técnicas de caracterización de pilas de combustible electroquímicas in situ se basan en la medición de corriente y voltaje. Por supuesto, estas pruebas a menudo implican la variación de otras variables además de la corriente y el voltaje. Por ejemplo, es posible que deseemos variar la temperatura, presión de gas, caudal de gas o humedad. En todos estos casos, estamos tratando de responder qué efecto tiene una determinada variable en la corriente y el voltaje de la celda de combustible. La corriente y el voltaje son los indicadores finales del rendimiento de la pila de combustible. En un experimento electroquímico, las tres variables fundamentales son voltaje (V), corriente (i) y tiempo (t). Podemos medir o controlar el voltaje de nuestro sistema, podemos medir o controlar la corriente de nuestro sistema, y podemos hacerlo en función del tiempo. Además, dado que la corriente y el voltaje están íntimamente relacionados en una celda de combustible, no podemos variarlos independientemente al mismo tiempo. Si elegimos controlar el voltaje, entonces la electroquímica de nuestro sistema establece la corriente. Si, en cambio, elegimos controlar la corriente, entonces la electroquímica de nuestro sistema establece el voltaje. Debido a esta interdependencia entre corriente y voltaje, solo hay dos tipos fundamentales de técnicas de caracterización electroquímica, técnicas potencioestáticas y técnicas galvanostáticas.

1. Técnicas potencioestáticas. El voltaje de un sistema lo controla el usuario y se mide la respuesta de corriente resultante. Las técnicas potencioestáticas pueden ser de estado estacionario (donde el voltaje de control es constante en el tiempo) o dinámica (donde la tensión de control varía con el tiempo).

2. Técnicas galvanostáticas. La corriente de un sistema es controlada por el usuario y se mide la respuesta de voltaje resultante. Las técnicas galvanostáticas también pueden ser estado estacionario (donde la corriente de control es constante en el tiempo) o dinámico (donde la corriente de control varía con el tiempo).

Se pueden aplicar técnicas tanto potencioestáticas como galvanostáticas a las pilas de combustible. Las curvas $j-V$ de la pila de combustible se obtienen generalmente utilizando medidas potencioestáticas o galvanostáticas. De hecho, en estado estacionario, no importa si es una medición potencioestática o galvanostática se utiliza para registrar la curva $j-V$ de una celda de combustible, ambas medidas representan dos caras de la misma moneda. En la condición de estado estacionario, una medición potencioestática y una medición galvanostática de un sistema realizado en el mismo punto producen un resultado idéntico. En otras palabras, si una medición galvanostática en estado estacionario de una pila de combustible produce 0,5 V a una corriente impuesta de 1.0 A, la medición potencioestática en estado estacionario de la misma celda de combustible debe producir una corriente de 1.0 A a un voltaje impuesto de 0.5 V. Para períodos cortos de tiempo o en condiciones de estado no estacionario, las medidas potencioestáticas y galvanostáticas pueden desviarse unas de otras. A menudo, esta desviación se debe a que un sistema no ha tenido tiempo suficiente para relajarse a su condición de estado estacionario. En realidad, las desviaciones del estado estacionario debido a los procesos de relajación lentos se pueden aprovechar para ayudar a comprender el comportamiento de la pila de combustible. Aquí es donde entran en juego las técnicas dinámicas más sofisticadas. Una técnica que aprovecha el comportamiento dinámico de una pila de combustible se conoce como medición de la interrupción de corriente. La diferencia entre una verdadera medición de $j-V$ en estado estacionario y una medida de interrupción de corriente:

- Medición $j-V$ en estado estacionario. La corriente de la pila de combustible se mantiene fija en el tiempo y el valor de estado estacionario del voltaje de la pila de combustible se registra después de un largo tiempo de equilibrado. O bien, el voltaje de la pila de combustible se mantiene fijo en el tiempo y el valor en estado estacionario de la corriente de la pila de combustible se registra después de un largo tiempo de equilibrado.
- Medida de interrupción de corriente. Una corriente se impone (o se retira) abruptamente en el momento $t = 0$, y se mide para estado estacionario la aproximación dependiente del tiempo resultante del voltaje del sistema.

Si bien las técnicas invariantes en el tiempo pueden proporcionar información útil sobre las propiedades del estado estacionario de las pilas de combustible, son las técnicas dinámicas (variantes en el tiempo) las que proporcionan información sobre las pérdidas de los diversos componentes que contribuyen al rendimiento. Además de la prueba de interrupción de corriente, existen otras dos técnicas dinámicas muy poderosas, la voltamperometría cíclica y la espectroscopía de impedancia electroquímica:

- Voltametría cíclica. En esta técnica dinámica, el voltaje aplicado a un sistema es aplicado linealmente con el tiempo hacia adelante y hacia atrás a través de una ventana de voltaje de interés. La respuesta de corriente cíclica resultante se mide en función del tiempo, pero se representa como una función de la aplicación cíclica del voltaje.
- Espectroscopía de impedancia electroquímica. En esta técnica dinámica una perturbación sinusoidal (generalmente una perturbación de voltaje) se aplica a un sistema y se mide la amplitud y el desplazamiento de fase de la respuesta de la corriente resultante. Se pueden realizar mediciones en una amplia gama de frecuencias, lo que resulta en la construcción de un espectro de impedancia.

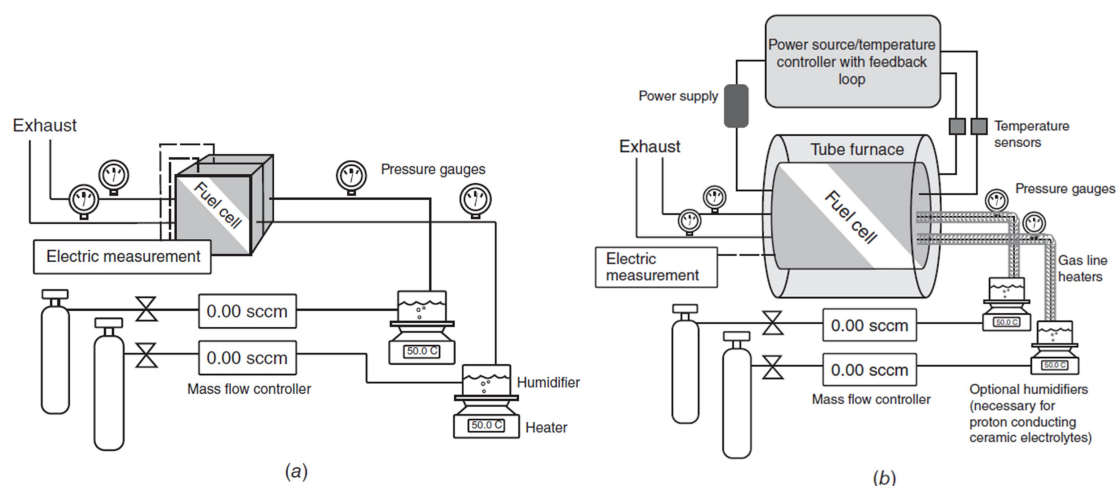


Figura 133 – a) Estación de prueba típica para las PEMFC; b) Estación de prueba típica para las SOFC [11].

Todas estas técnicas requieren una plataforma básica de prueba para la pila de combustible y algunos equipos de medición electroquímica estándares. La figura 133a ilustra una estación de prueba básica utilizada para mediciones de caracterización de pilas de combustible in situ. Este diagrama es específico para una PEMFC; se muestra una configuración similar para una SOFC en la figura 133b. Dado que el rendimiento de la pila de combustible depende en gran medida de las condiciones de funcionamiento, una buena configuración de prueba debe permitir un control flexible sobre las presiones de operación, temperaturas, niveles de humedad y velocidades de flujo de los gases reactivos. Los controladores de flujo másico, manómetros y sensores de temperatura permiten el control continuo durante las pruebas de las condiciones de funcionamiento. Los equipos de medición electroquímica, que generalmente incluye un potenciostato/galvanostato y un analizador de impedancia, se adjuntan a la pila de combustible. Estos dispositivos de medición tienen al menos dos cables; uno se conecta al cátodo de la pila de combustible, mientras que el otro se conecta al ánodo de la pila de combustible. A menudo se proporciona un tercer cable como electrodo de referencia. La mayoría de los potenciostatos disponibles comercialmente pueden realizar una amplia gama de experimentos potencioestáticos/galvanostáticos, incluida las mediciones para la curva $j-V$, para la interrupción de corriente y la voltamperometría cíclica. La espectroscopía de impedancia electroquímica a menudo requiere un analizador de impedancia más específico o una unidad adicional además del potenciostato. En comparación con las PEMFC, las SOFC requieren una estación de prueba más elaborada. Esto se debe principalmente al hecho de que las SOFC funcionan a temperaturas sustancialmente más altas y a menudo se suministran para el funcionamiento con otros tipos de combustibles como hidrocarburos en lugar de hidrógeno. En consecuencia, la celda de combustible en una estación de prueba para las SOFC debe situarse dentro de un horno con un control preciso de temperatura en un amplio rango. Trabajar a temperaturas elevadas presenta especiales desafíos, particularmente en el suministro de sellos robustos, cables eléctricos y conexiones hacia/desde la pila de combustible. Supervisar con precisión las condiciones de la pila de combustible (como temperatura, presión, y composiciones gaseosas) mientras se funciona a elevadas temperaturas también es un desafío. El diseño una estación de prueba adecuada se vuelve aún más complicado si se considera que las SOFC se fabrican para su uso con hidrocarburos. Dichos combustibles tienden al craqueo a temperaturas elevadas dejando en este caso recubrimientos de carbono indeseables. Los métodos para eliminar, quemar o controlar estos residuos de carbono se vuelven

esenciales en las estaciones de prueba de las pilas de combustible que operan a altas temperaturas con hidrocarburos. Las pruebas de las SOFC tienen sus limitaciones y requisitos experimentales únicos, pero también brindan oportunidades únicas para ampliar la gama de combustibles que se puede explorar en relación con las PEMFC. Con una estación de prueba de pila de combustible completa como las que se muestran en la figura 133, hay literalmente decenas de posibles experimentos de caracterización que se pueden realizar [11].

3.3.18. *Sistemas de celdas de combustible.*

El objetivo final de cualquier sistema de pila de combustible es entregar la cantidad correcta de energía al lugar correcto en el momento correcto. Para alcanzar ese objetivo, un sistema de pila de combustible generalmente incluye un conjunto de celdas de combustible en combinación con un conjunto de componentes adicionales. Se requieren varias celdas ya que una sola celda de combustible proporciona sólo alrededor de 0.6 a 0.7 V a niveles de corriente operativa. Por otro lado, se necesitan componentes además de las propias celdas de combustible para mantener las pilas en funcionamiento. Estos componentes incluyen dispositivos que proporcionan el suministro de combustible, refrigeración, regulación de potencia y monitorización del sistema, por citar algunos. A menudo, estos dispositivos pueden ocupar más espacio y tener un mayor coste que la propia unidad de pila de combustible. Aquellos que obtienen la energía eléctrica de la celda de combustible se denominan sistemas auxiliares o dispositivos de energía parásitos. La aplicación final dicta en gran medida el diseño del sistema de pilas de combustible. En generación estacionaria de energía, donde la confiabilidad y la eficiencia energética son primordiales, existe un fuerte incentivo para incluir componentes que mejoren el sistema. En sistemas portátiles de pilas de combustible, donde la movilidad y la densidad de energía son muy importantes, existe un fuerte incentivo para minimizar los componentes del sistema. Los dos sistemas de pila de combustible de ejemplo que se muestran en la figura 134 comparan estos dos diferentes enfoques de diseño. Estos subsistemas, algunos de los cuales se ilustran en la figura 134, incluyen los siguientes:

- El subsistema de pilas de combustible.
- El subsistema de gestión térmica.
- El subsistema de suministro/procesamiento de combustible.
- El subsistema de electrónica de potencia.

Además de detallar estos subsistemas, también se debe analizar otros problemas de diseño del conjunto como la presurización del sistema, humidificación y el tamaño de las pilas de combustible portátil. El voltaje de una sola celda de combustible está limitado a aproximadamente 1 V. Además, sabemos que, bajo carga, el voltaje de salida de una sola celda de combustible de hidrógeno es típicamente 0.6-0.7 V. Este rango generalmente corresponde a un punto óptimo operacional donde la eficiencia de la pila de combustible es razonable (alrededor del 45%) y la densidad de potencia de la celda de combustible está cerca de su máximo. Sin embargo, la mayoría de las aplicaciones del mundo real requieren electricidad a varios, decenas o incluso cientos de voltios. Para obtener celdas de combustible de 0.6 V para suministrar los requisitos de alto voltaje de las aplicaciones del mundo real una opción es interconectar varias celdas de combustible en serie. Al conectarlas en serie, se suman los voltajes de las celdas de combustible. Esta técnica, conocida como apilamiento de celdas de combustible, permite que los sistemas de celdas de combustible cumplan con cualquier requisito de voltaje.

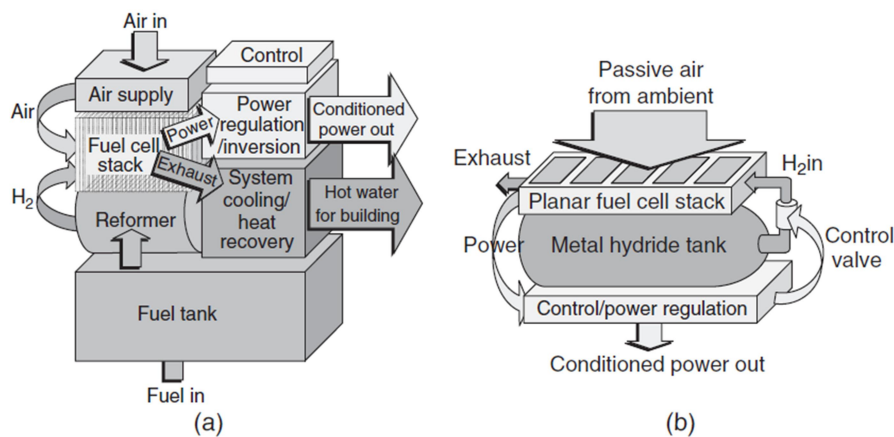


Figura 134 – Esquema de dos sistemas de pilas de combustible: a) sistema estacionario de pila de combustible para el sector residencial; b) sistema de pila de combustible portátil [11].

Además de la consecución del voltaje, las pilas de combustible a menudo se diseñan con estos otros objetivos en mente:

- Que sea simple y económica de fabricar.
- Que las interconexiones eléctricas entre celdas sean de pérdidas bajas.
- Esquema de colector eficiente (para distribución de gas reactivo).
- Esquema de enfriamiento eficiente (especialmente para pilas de alta potencia).
- Disposiciones de sellado confiables entre celdas.

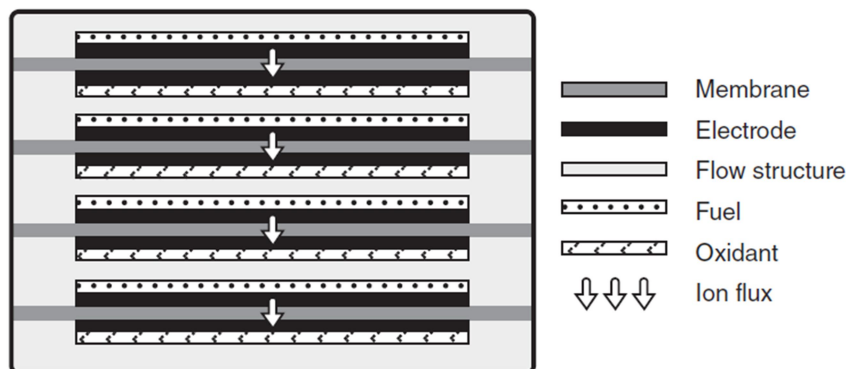


Figura 135 – Interconexión de pila vertical [11].

La figura 135 ilustra la forma más común de interconexión de celdas de combustible, conocida como apilamiento de placas vertical o bipolar. En esta configuración, una única estructura de flujo conductora o placa está en contacto con el electrodo del combustible de una celda y el electrodo oxidante de la siguiente, conectando las dos celdas de combustible en serie. La placa sirve como ánodo en una celda y como cátodo en la siguiente celda, de ahí el nombre de placa bipolar. El apilamiento bipolar es similar a cómo las baterías se apilan unas encima de otras en una linterna. Las pilas bipolares tienen la ventaja de la conexión eléctrica sencilla entre las celdas y exhiben pérdidas óhmicas extremadamente bajas debido al área de contacto eléctrico relativamente grande entre las celdas. El diseño de placa bipolar conduce a pilas de celdas de combustible que son robustas. La mayoría de las pilas PEMFC convencionales se adaptan a esta

configuración. Las configuraciones bipolares pueden ser difíciles de sellar. Considere el conjunto de celda de combustible que se muestra en la figura 136. Debería ser evidente a partir de esta vista 3D que el gas se escapará por los bordes de los electrodos porosos y permeables al gas a menos que se proporcionen sellos de borde alrededor de cada celda apilada. Una forma común de proporcionar sellos de borde es hacer que el electrolito sea un poco más grande en la dirección plana que los electrodos porosos y luego colocar juntas de sellado alrededor de ambos lados.

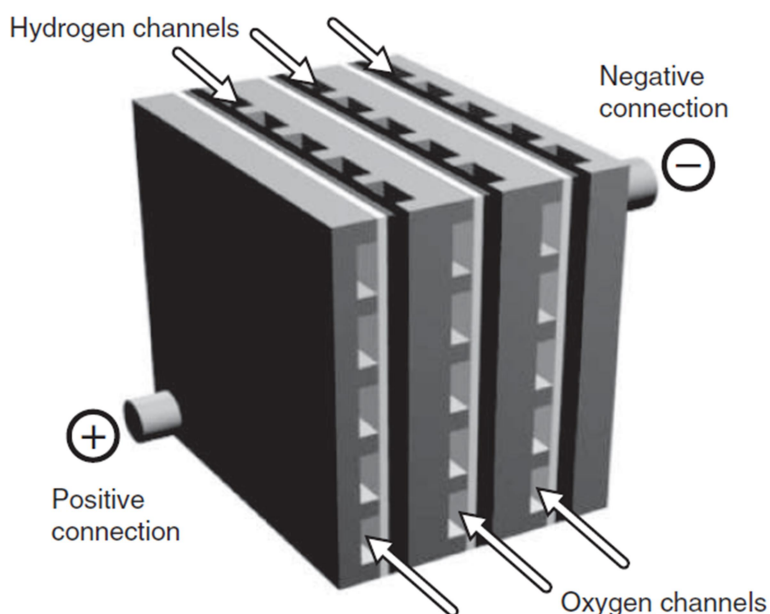


Figura 136 – Vista 3D de una pila de combustible con celdas bipolares [11].

Esta técnica se ilustra en la figura 137. Bajo compresión, las juntas de borde crean un sello hermético alrededor de cada celda. Los diseños de interconexión plana también se han explorado como alternativas al apilamiento vertical. En configuraciones planas, las celdas están conectadas lateralmente en lugar de verticalmente. Mientras los diseños planos son menos aptos para sistemas de energía a gran escala debido a sus mayores pérdidas de resistencia eléctrica, el formato ofrece ventajas de factor de forma para ciertas aplicaciones portátiles como computadoras portátiles o smartphones. Los diseños planos también se utilizan con celdas de combustible de cerámica porque puede ser más fácil fabricar algunas celdas más pequeñas unidas entre sí en un diseño plano en lugar de hacer una sola celda grande que pueda ser más susceptible a menores rendimientos de fabricación, agrietamiento y/o fallas de otros materiales. Este enfoque es a veces denominado diseño de panel de ventana, en el que, por ejemplo, algunas celdas más pequeñas están vinculadas lateralmente, emulando la apariencia de una ventana con unos pocos cristales. La figura 138 ilustra dos posibles configuraciones de interconexión planar. El diagrama superior presenta el llamado diseño de electrolito en bandas, en el que el cátodo de una celda está conectado eléctricamente al ánodo de otra celda a través (o alrededor) del electrolito. Tal construcción puede producir mejor empaque volumétrico en comparación con las pilas verticales convencionales en aplicaciones de baja potencia. Sin embargo, la desventaja más crítica de esta configuración es que las interconexiones finalmente deben cruzar de un lado del electrolito al otro. Estas interconexiones de electrolitos cruzados se realizan en el perímetro exterior de una matriz de celdas mediante pestañas de borde o mediante la ruptura del enrutamiento a través del área

central del electrolito. La interconexión en el perímetro limita la flexibilidad de diseño y puede requerir longitudes de conductor más largas y, por lo tanto, puede aumentar las pérdidas resistivas. La interconexión de ruptura a través del electrolito presenta una dificultad con respecto al sellado local, y el problema es particularmente severo para electrolitos poliméricos que pueden deformarse mucho en función del nivel de humedad. Para superar los desafíos asociados con el diseño de electrolitos en bandas, se ha propuesto la configuración de flip-flop plana.

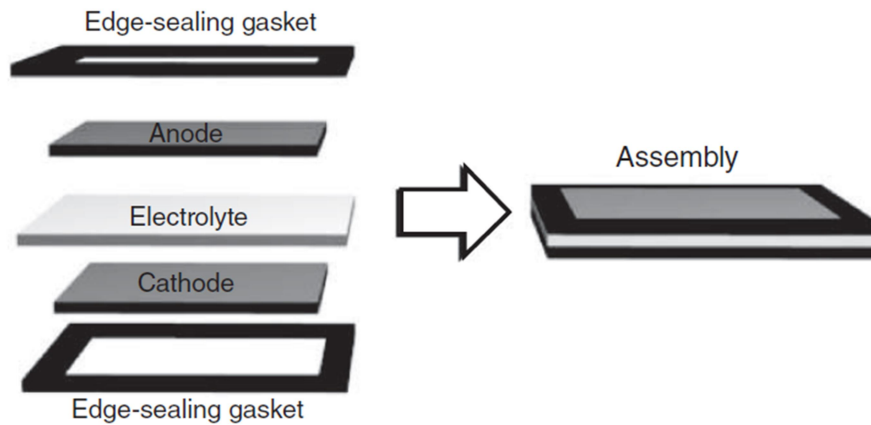


Figura 137 – Ejemplo de método de sellado que incorpora juntas alrededor de los bordes de cada celda [11].

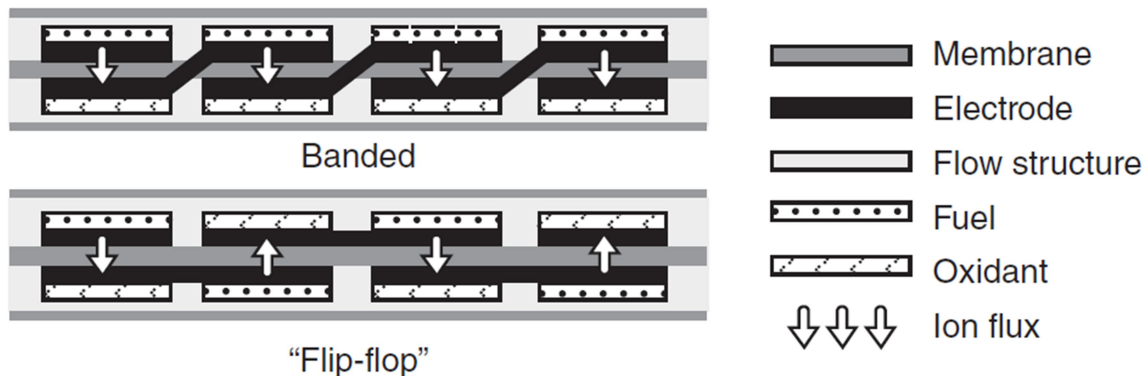


Figura 138 – Configuración planar de interconexión [11].

El diagrama inferior de la figura 138 ilustra dicha configuración. La característica más destacada del diseño flip-flop es la interconexión de electrodos de dos celdas diferentes en el mismo lado del electrolito. Para las SOFC, los problemas de sellado, así como los materiales y las limitaciones de fabricación, pueden hacer que las disposiciones de apilamiento plano y vertical que se muestran en las figuras 135 y 138 sean menos deseables. Aunque estos diseños se han implementado con éxito para las SOFC, una estructura de apilamiento que minimice el número de sellos puede preferirse debido a desafíos históricos, haciendo coincidir el coeficiente de expansión térmica de las juntas con el de las celdas. Un método de gran éxito para minimizar los sellos es emplear una geometría tubular, como se muestra en la figura 139. Las geometrías tubulares pueden ser especialmente útiles para pilas de combustible de alta temperatura, que se encuentran a grandes gradientes de temperatura. A gradientes de temperatura grandes, el impacto de cualquier diferencia en los coeficientes de expansión térmica de los

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

materiales se magnifica, las tensiones sobre los materiales son mayores y el riesgo de agrietamiento del material es superior. Como resultado, el sellado puede ser más complicado para las pilas de combustible de alta temperatura. En parte para reducir la superficie requerida para el sellado, los sistemas SOFC de Siemens-Westinghouse Inc. utilizan un diseño tubular, en el que la superficie de sellado está justo en las puntas de los tubos.

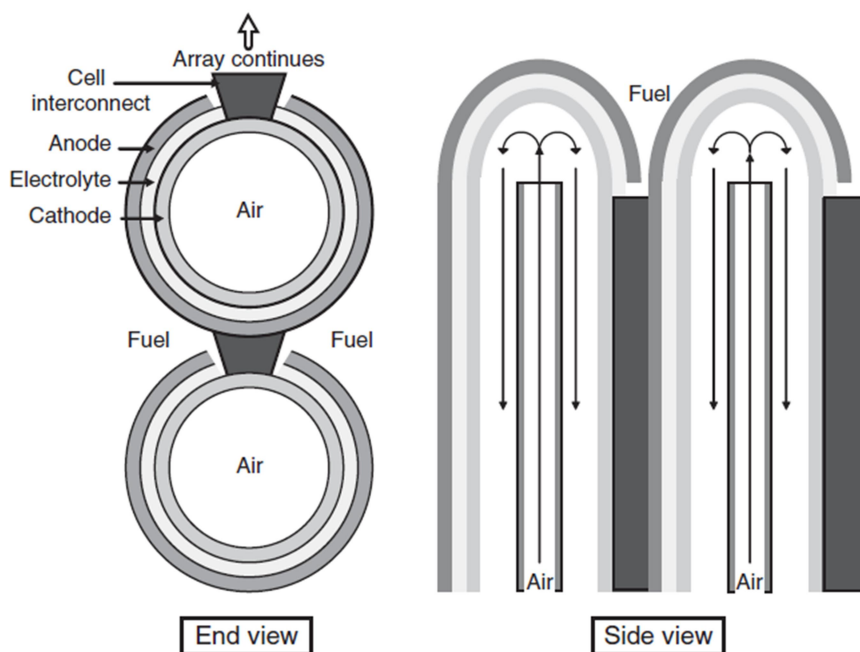


Figura 139 - Vistas finales y laterales del diseño tubular SOFC empleado por Siemens-Westinghouse [11].

Si bien la pila de celdas de combustible es el componente principal del subsistema de celdas de combustible, a menudo se necesitan equipos externos a la pila para asegurar su correcto funcionamiento. Estos equipos todavía se consideran parte del subsistema de pilas de combustible. Un ejemplo de tales equipos es un humidificador externo, que puede ser necesario para ayudar a suministrar a las PEMFC con gases de entrada humidificados. Como se analizó anteriormente, la conductividad de la membrana PEM es una función del contenido de agua. Para controlar el nivel de humedad en la membrana y por lo tanto, su conductividad, algunos subsistemas de las PEMFC emplean un humidificador externo. Por ejemplo, para controlar el nivel de humedad del aire de entrada al cátodo, los subsistemas de las PEMFC han empleado humidificadores tubulares y humidificadores de membrana con marco de placa aguas arriba del cátodo.

Las pilas de combustible suelen tener una eficiencia eléctrica de entre un 30 y un 60% en condiciones normales de densidades de potencia de operación. La energía no convertida en energía eléctrica está disponible como calor desde la pila de celdas de combustible y sus gases de escape. Este calor a veces se denomina calor disipado por procesos electroquímicos o calor residual electroquímico. Si la tasa de generación de calor es demasiado alta, la pila de celdas de combustible puede sobrecalentarse. Si el enfriamiento de la pila no es suficiente, la pila puede exceder su rango de temperatura de funcionamiento recomendado, o pueden surgir gradientes térmicos en su interior. Los gradientes térmicos dentro de la pila pueden tener un efecto negativo en el rendimiento de la pila haciendo que las celdas funcionen a diferentes voltajes y mejorando los mecanismos de degradación. La refrigeración de la pila puede ayudar a que la pila funcione dentro de su rango de temperatura óptimo y evitar los gradientes térmicos.

Enfriar la pila de combustible también es importante desde la perspectiva de la recuperación de calor para demanda de calefacción de sistemas internamente como demanda de calefacción para sistemas externos de la pila de combustible. Por ejemplo, el calor se puede recuperar de la pila (y otras partes del sistema de pila de combustible) para precalentar las corrientes de entrada frías y para calentar la corriente endotérmica de los procesos de reformado del combustible. La reutilización interna del calor dentro de los sistemas de la pila de combustible puede ser uno de los factores más importantes que influyen en la eficiencia global del sistema de pila de combustible. El calor del sistema de la pila de combustible también se puede recuperar para procesos de calentamiento externo al sistema de la pila de combustible, como la calefacción de edificios y procesos industriales, y puede desplazar así la generación de calor y el consiguiente consumo de combustible por otros dispositivos. Por todas estas razones, el diseño del subsistema de gestión térmica de un sistema de pila de combustible es crucial. El diseño del subsistema de gestión térmica puede incluir refrigeración pasiva o activa de la pila de celdas de combustible. La elección entre estos dos enfoques puede depender en gran medida del tipo de celda de combustible, del tamaño y la estrategia operativa. Las pilas de combustible pequeñas de baja temperatura (como las PEMFC) con frecuencia pueden confiar en el enfriamiento pasivo, que generalmente incluye:

1. Enfriamiento por convección natural del aire contra la superficie externa de la pila de combustible y
2. enfriamiento por convección libre o forzada de reactivos y/o gases productos a través de la pila de combustible en relaciones aire-combustible determinadas por las limitaciones electroquímicas (no las limitaciones térmicas).

Las pilas de combustible pequeñas y de alta temperatura también pueden enfriarse pasivamente utilizando los enfoques 1 y 2 así como utilizando refrigeración radiativa. En contraste con esto, en otros tipos de sistemas de pilas de combustible es más que probable que requiera enfriamiento activo. Algunos ejemplos de sistemas que probablemente requieran enfriamiento activo son las celdas de combustible de alta temperatura de tamaño mediano a grande (como las SOFC y MCFC); las celdas de combustible de baja temperatura más grandes (como las PEMFC y PAFC); y los sistemas de celdas de combustible que aumentan y/o disminuyen rápidamente la producción de energía eléctrica. El enfriamiento activo generalmente implica:

1. la adición de al menos otra corriente de refrigeración (encima de las corrientes de reactivos y el productos) que absorbe calor a través de la convección forzada de un fluido contra o a través de la pila de combustible y/o
2. ejecutar corrientes de productos y/o reactivos existentes a velocidades de flujo superiores a las necesarias para la reacción electroquímica solo para mejorar la convección forzada.

Un ejemplo de una pila refrigerada activamente es una unidad de alta densidad de potencia, una pila PEMFC automotriz de $\sim 80 \text{ kW}_e$, que tiende a funcionar eléctricamente muy rápidamente en rampa y que emplea refrigeración líquida activa. Como se mencionó, los sistemas PEMFC portátiles de baja potencia ($< 100 \text{ W}$) pueden depender únicamente de la refrigeración pasivo. A medida que disminuye el tamaño de la celda de combustible, aumentan las relaciones de superficie-volumen. El calor se transfiere más fácilmente desde las paredes de la pila al entorno circundante a través de la convección con el aire alrededor de la superficie de la pila. De hecho, los pequeños sistemas PEMFC pueden realmente beneficiarse de los efectos de autocalentamiento. Debido a que los PEMFC funcionan mejor a $60 - 80^\circ\text{C}$, los pequeños sistemas de las PEMFC pueden diseñarse para calentarse a este rango de temperatura con cuidado de diseñar la transferencia de calor para una variedad de niveles de salida de energía eléctrica. Por el contrario, los sistemas PEMFC más grandes ($> 100 \text{ W}$) generalmente requieren refrigeración activa

mediante un diseño de placa bipolar que incluye canales adicionales para la refrigeración por aire activa. Con otro enfoque de diseño, las pilas PEMFC automotrices pueden ser diseñadas con celdas electroquímicas intercaladas en una proporción aproximada de uno a uno con celdas de refrigeración que utilizan canales de placa bipolar para hacer fluir refrigerante líquido. Una pila refrigerada activamente también necesitará dispositivos auxiliares como ventiladores, soplantes o bombas para hacer circular la corriente añadida del fluido de refrigeración. Desafortunadamente, este dispositivo auxiliar también consume algo de la energía eléctrica generada por la pila de combustible, que se conoce como energía parásita. La elección del ventilador, soplante o bomba depende de la velocidad de refrigeración requerida, superando cualquier caída de presión en los canales de refrigerante y cumpliendo con la eficiencia eléctrica general del sistema, con el peso y el volumen. Generalmente, los ventiladores y soplantes son utilizados para hacer circular los gases; las bombas se utilizan para hacer circular los líquidos. La efectividad de un dispositivo de refrigeración particular se puede evaluar considerando la cantidad de calor eliminado que se logra en comparación con la energía eléctrica que se consume. Generalmente, se pueden lograr relaciones de efectividad de 20 a 40 para sistemas de refrigeración bien diseñados. Las pilas de PEMFC de alta densidad de potencia a menudo emplean refrigeración por líquido activa (como con agua) en lugar de refrigeración activa con un gas (como el aire). Las capacidades caloríficas volumétricas de los líquidos son mucho mayores que las capacidades caloríficas volumétricas de los gases. Por ejemplo, la capacidad calorífica volumétrica del agua es aproximadamente 3000 veces mayor que la del aire. Como resultado, el agua puede admitir una cantidad mucho mayor de calor para el mismo caudal volumétrico, asumiendo que otras variables se mantienen constantes. Por lo tanto, la refrigeración líquida activa se utiliza con frecuencia cuando el volumen de la pila de combustible es limitado (por ejemplo, en aplicaciones para vehículos). En un sistema de refrigeración a base de líquido, el fluido es típicamente parte de un circuito cerrado, es decir, el fluido circula continuamente y solo se repone periódicamente si algo se escapa o se evapora. Si el líquido refrigerante es agua, debe desionizarse para que no pueda conducir la corriente eléctrica. La mayoría de las pilas de combustible automotrices (en el rango de 50-90 kW_e) se enfrían con líquido utilizando agua desionizada o una mezcla de agua y glicol. Por el contrario, las pilas de combustible de alta temperatura, como las MCFC y las SOFC, tienden a funcionar a temperaturas mucho más altas y, por lo tanto, emplean diferentes diseños de refrigeración. De hecho, el calor disipado por los procesos electroquímicos a menudo se recupera dentro del sistema de la pila de combustible para el calentamiento interno de diferentes procesos endotérmicos. El calor de alta temperatura que se disipa por la pila de combustible se puede utilizar internamente dentro del sistema de pila de combustible

1. para proporcionar calor para las reacciones en las propias celdas,
2. para precalentar los gases de entrada, y/o
3. proporcionar calor para procesos endotérmicos aguas arriba.

Dependiendo de la aplicación, las MCFC y SOFC suelen refrigerarse activamente a través de: (1) la adición de una corriente de enfriamiento separada y/o (2) funcionamiento a velocidades de flujo de las corrientes de los reactivos y/o productos más altas. El calor liberado por una parte del sistema de la pila de combustible a menudo se puede recuperar para un propósito útil. El calor liberado por la pila se puede recuperar para (1) calentamiento interno del sistema de la celda de combustible y (2) calefacción externa. Ejemplos de calentamiento interno incluyen precalentar los gases de entrada para la pila de combustible y vaporizar el agua para humidificar los gases de entrada de la pila. Ejemplos de calentamiento externo incluye el uso de un sistema de celda de combustible automotriz para proporcionar calefacción a los pasajeros en un vehículo o usar un sistema de pila de combustible estacionaria para proporcionar calefacción y agua caliente

sanitaria para un edificio. El calor se puede recuperar no solo la pila de combustible, sino también de otros componentes del sistema.

Proporcionar combustible para una pila de combustible es a menudo la tarea más difícil a la que se enfrenta un diseñador de estos sistemas. Casi todas las pilas de combustible actuales utilizan hidrógeno o compuestos que contienen hidrógeno como combustible. Como resultado, existen efectivamente dos opciones principales para alimentar una celda de combustible:

1. Usar hidrógeno directamente.
2. Usar un portador o vector de hidrógeno.

Un portador de hidrógeno es una especie química que se utiliza convenientemente para transportar hidrógeno a una pila de combustible. Por ejemplo, el metano, CH_4 , es un buen portador de hidrógeno porque es mucho más fácilmente disponible que el hidrógeno. Si se usa hidrógeno directamente, debe producirse primero, a través de uno de los varios métodos de producción existentes, antes de usarlo. Para los sistemas estacionarios de pilas de combustible, la disponibilidad es uno de los criterios más importantes que afectan a la selección del combustible. Por el contrario, para las pilas de combustible portátiles, la eficacia de almacenamiento del combustible es crítica. La efectividad del almacenamiento se puede medir usando (1) la densidad de energía gravimétrica y (2) la densidad de energía volumétrica. Estas medidas expresan el contenido de energía almacenado por un sistema de combustible en relación con el tamaño del sistema de combustible. Estas medidas se pueden utilizar independientemente de si se trata de un sistema de almacenamiento directo de hidrógeno o se emplea un sistema portador del hidrógeno. En un sistema de almacenamiento de H_2 , la pila de combustible se alimenta directamente con gas H_2 . Hay varias principales ventajas del suministro directo de hidrógeno:

- La mayoría de los tipos de pilas de combustible funcionan mejor con H_2 puro.
- Se reducen considerablemente las preocupaciones sobre las impurezas/contaminantes.
- El sistema de pila de combustible se simplifica.
- El hidrógeno tiene una vida útil de almacenamiento prolongada (a excepción del H_2 líquido).

Desafortunadamente, el H_2 no es un combustible ampliamente disponible. Además, los sistemas de almacenamiento de H_2 no son todavía tan densos en energía como el almacenamiento del petróleo. Las tres formas más comunes de almacenar el hidrógeno son:

1. Como gas comprimido.
2. Como líquido.
3. En un hidruro metálico.

El uso de un portador de H_2 en lugar de gas hidrógeno puede permitir unas densidades de almacenamiento de energía volumétricas y gravimétricas más altas. Estos portadores de H_2 son especialmente atractivos para aplicaciones portátiles y móviles. Los portadores de H_2 pueden incluir metano (CH_4), metanol (CH_3OH), borohidruro de sodio ($NaBH_4$), ácido fórmico (HCO_2H) y gasolina ($C_nH_{1.87n}$). Los portadores de hidrógeno también son atractivos para aplicaciones estacionarias, porque el gas H_2 no ocurre naturalmente por sí solo, debe derivarse de otro compuesto que contenga hidrógeno. A diferencia del gas natural o el petróleo, no podemos perforar en busca de hidrógeno. Por lo tanto, la mayor parte de las pilas de combustible operan con combustibles más ampliamente disponibles como el gas natural (que se compone principalmente de metano) o biogás. Usando estos combustibles portadores, las celdas de combustible aún

pueden ofrecer altas eficiencias, modularidad y bajas emisiones en comparación con las opciones de las centrales eléctricas existentes. Desafortunadamente, la mayoría de los portadores de H_2 no se pueden utilizar directamente en una pila de combustible, es decir, el portador de H_2 no es una especie que pueda reaccionar directamente en el ánodo de la pila de combustible a través de la oxidación electroquímica. En su lugar, la mayoría de los portadores de H_2 deben procesarse químicamente para producir gas H_2 , que luego se alimenta a la pila de combustible. Algunos portadores de H_2 se pueden utilizar directamente. Un ejemplo es el metanol, que se utiliza en pilas de combustible de metanol directo (DMFC). Para comparar la eficacia de los portadores de H_2 en el suministro de combustible para una pila de combustible, es importante considerar cuánta energía almacenada en el portador original es realmente utilizable por la pila de combustible. Por ejemplo, la densidad de energía del metanol es considerablemente mayor que la del hidrógeno comprimido, pero es posible que una pila de combustible solo pueda convertir el 20% de la energía del metanol en electricidad, mientras que podría convertir el 50% de la energía del hidrógeno comprimido en electricidad. En este caso, la eficacia del metanol en comparación con el hidrógeno es solo 0.40. La eficacia de un sistema portador de H_2 se define como el porcentaje de energía que se puede convertir en electricidad en una pila de combustible en comparación con el porcentaje de energía en gas hidrógeno que se puede convertir en electricidad. El ajuste por este valor de efectividad permite una comparación justa entre la densidad de energía de almacenamiento de un sistema directo de H_2 y un sistema portador de H_2 para pilas de combustible portátiles. Hay dos formas principales de utilizar portadores de hidrógeno. Se pueden electro-oxidar directamente en una pila de combustible para generar electricidad (pero solo si son especies relativamente simples, que reaccionan fácilmente) o pueden reformarse (procesarse químicamente) en gas hidrógeno, que luego es utilizado por la celda de combustible para producir electricidad. El reformado puede subdividirse de acuerdo a si (1) ocurre en un reactor químico fuera de la pila de combustible (reformado externo) o (2) ocurre en la superficie del catalizador dentro de la pila de combustible (reformado interno). La electrooxidación directa es atractiva principalmente porque es simple. No se requieren reactores químicos externos u otros componentes adicionales en comparación con una pila de combustible normal de $H_2 - O_2$, aunque puede ser necesario utilizar diferentes catalizadores, electrolitos, y materiales de electrodos. Ejemplos de combustibles que pueden ser directamente electro-oxidados en una pila de combustible incluyen el metanol, etanol y ácido fórmico. En la electrooxidación directa, los electrones se eliminan directamente de una molécula de combustible. De este modo se evitan los pasos adicionales necesarios para reformar primero el combustible en hidrógeno. Desafortunadamente, las celdas de combustible que no operan directamente con hidrógeno sufren reducciones significativas en la densidad de potencia y la eficiencia energética debido a las complicaciones cinéticas. Debido a estas complicaciones, una pila de combustible en funcionamiento directo con un combustible que no sea hidrógeno debe ser mucho más grande que una celda de combustible que funciona con hidrógeno para proporcionar la misma potencia. En algunos diseños, el tamaño es mayor en un factor incluso de 10, en cuyo caso las ganancias de densidad de energía producidas al cambiar a un combustible portador se compensan. Un examen cuidadoso del equilibrio entre el tamaño del depósito de combustible, el tamaño de la celda de combustible, y la eficiencia del combustible debe evaluarse para determinar si la electrooxidación directa de un combustible portador es viable. Los procesadores de combustible utilizan calor, a menudo en combinación con catalizadores y vapor, para descomponer los combustibles portadores de H_2 en H_2 . Durante un proceso de reformado de combustible, también se pueden producir de forma solapada especies como CO y CO_2 . En el mejor de los casos, estos productos secundarios diluyen el gas H_2 alimentado a la pila de combustible, reduciendo ligeramente el rendimiento. En el peor de los casos, pueden actuar como

venenos para la pila de combustible, reduciendo gravemente el rendimiento. En tales casos, se requieren etapas adicionales de procesamiento para aumentar el contenido de H_2 del gas y eliminar los venenos antes de que el reformado (es decir, la mezcla de gas H_2 reformado) se alimente a la pila de combustible. Algunos de estos procesos químicos liberan calor (exotérmicos), mientras que otros requieren calor que se debe de suministrar (endotérmicos). Para las pilas de combustible de alta temperatura, el calor requerido puede obtenerse de la propia pila de combustible. Para las pilas de combustible de baja temperatura, algunos de los combustible que se alimentan a la pila pueden quemarse para proporcionar calor a una temperatura suficientemente alta. El tamaño y la complejidad de un procesador de combustible externo depende del tipo de combustible reformado, si es necesario eliminar las impurezas o venenos y la cantidad de gas reformado que se debe producir. En el reformado interno, el proceso de reformado ocurre dentro de la pila de combustible, en la superficie de los catalizadores del ánodo. El reformado interno se implementa en pilas de combustible de alta temperatura que utilizan determinados combustibles. En estas celdas, los catalizadores de alta temperatura de funcionamiento operan no solo para facilitar la electrooxidación en el ánodo sino también para facilitar las reacciones de reformado del combustible. En un esquema típico de reformado interno, el gas portador del H_2 se mezcla con vapor antes de ser alimentado al ánodo de la celda de combustible. El gas y el vapor reaccionan sobre la superficie del catalizador del ánodo para producir H_2 , CO y CO_2 . El CO normalmente reacciona con más vapor a través de la reacción de desplazamiento de agua-gas para producir más H_2 . En comparación con el reformado externo, el reformado interno presenta varias ventajas potenciales. Estas ventajas pueden incluir un sistema reducido de menor complejidad (se elimina la necesidad de un reactor químico externo), por tanto será un sistema reducido de bajo coste de capital porque no se necesita el reactor externo, y la transferencia de calor directa entre las reacciones de reformado endotérmicas y las reacciones electroquímicas exotérmicas. En algunos diseños, el reformado interno también puede conducir a una mayor eficiencia del sistema y una mayor eficiencia de conversión. La electrooxidación directa es muy adecuada para aplicaciones portátiles, donde se necesitan pocos sistemas auxiliares simples, baja potencia y un tiempo de ejecución prolongado. El reformado de combustible se aplica con frecuencia en aplicaciones estacionarias, donde la flexibilidad del combustible es importante y el exceso de calor también puede ser utilizado por el sistema o por fuentes de demanda de calor fuera del sistema. Actualmente, la tecnología de reformado de combustible a bordo parece menos atractiva para las aplicaciones en automoción.

El tipo de pila de combustible y la aplicación determinan en última instancia el mejor subsistema de suministro para una situación dada. Para aplicaciones estacionarias como la generación distribuida, los subsistemas de procesamiento de combustible pueden operar con combustibles disponibles localmente, como el gas natural, que se compone principalmente de metano, o el biogás. Para los sistemas de transporte, el almacenamiento de H_2 de gas comprimido es actualmente el candidato destacado. Para pequeñas pilas de combustible portátiles, el almacenamiento en hidruros metálicos, que exhiben densidades de energía de almacenamiento volumétricas relativamente altas y junto con la electrooxidación directa de los combustibles (especialmente el metanol directo) son los principales candidatos.

El subsistema de electrónica de potencia consta de: (1) regulador de potencia, (2) inversión de potencia, (3) monitorización y control, y (4) administración del suministro de energía. El acondicionamiento de energía de la pila de combustible generalmente implica dos tareas: (1) la regulación de potencia y (2) la inversión de potencia. La regulación significa proporcionar la potencia a un voltaje exacto y mantener ese voltaje constante en el tiempo, incluso cuando cambia la carga. La inversión significa convertir la energía de CC proporcionada por una celda de combustible en energía de CA, que la mayoría de los

dispositivos electrónicos consumen. Para casi todas las aplicaciones de las pilas de combustible, la regulación de potencia es fundamental. Para la mayoría de sistemas de pilas de combustible estacionarios y para automóviles, la inversión también es esencial. Los sistemas estacionarios suministran electricidad a la red eléctrica de CA circundante y/o a las redes eléctricas de CA de los edificios. Los sistemas automotrices a menudo necesitan invertir la energía de CC a CA para un motor eléctrico de CA, que tiende a ser más eficiente, más bajo en coste de capital y más ampliamente disponible que un motor de corriente continua. La inversión es innecesaria para algunas aplicaciones de pilas de combustible portátiles: por ejemplo, una computadora portátil de celda de combustible utiliza directamente la energía CC. Desafortunadamente, el acondicionamiento de energía tiene un precio, tanto en términos de economía como de eficiencia. El acondicionamiento de energía generalmente agregará alrededor del 10-15% al coste de capital de un sistema de pila de combustible. Además, el acondicionamiento de energía reduce la eficiencia eléctrica de un sistema de pila de combustible en aproximadamente un 5-20%. La selección cuidadosa de la solución óptima para el acondicionamiento de energía para una aplicación determinada es esencial.

Un gran sistema de pila de combustible es esencialmente una compleja planta de procesamiento electroquímico. Durante su funcionamiento, muchas variables como la temperatura de la pila, los caudales de gas, la potencia de salida, la refrigeración, y el reformado del combustible necesitan de un seguimiento y control. Un sistema de control de pila de combustible generalmente consta de tres elementos separados: uno de monitorización del sistema (medidores, sensores, etc., que monitorean las condiciones de la pila de combustible), otro de actuación del sistema (válvulas, bombas, interruptores, etc., que puede ser regulado para imponer cambios en el sistema), y por otro lado la unidad de control central, que media en la interacción entre los sensores y los actuadores de control. El objetivo de la unidad de control central es generalmente mantener la pila de combustible funcionando a un nivel estable, especificando las condiciones. La unidad de control central puede considerarse como el cerebro del sistema de pila de combustible. La mayoría de los sistemas de control utilizan algoritmos de retroalimentación para mantener la celda de combustible en un punto de funcionamiento estable. Por ejemplo, se puede implementar un circuito de retroalimentación entre el sensor de temperatura y el subsistema de gestión térmica de una pila de combustible. En tal ciclo de retroalimentación, si la unidad de control detecta que la temperatura de la pila de combustible está aumentando, podría aumentar el caudal de aire de refrigeración a través de ella. Por otro lado, si la temperatura de la pila disminuye, el sistema de control puede reducir la velocidad de flujo del aire de refrigeración. Un diagrama esquemático de un sistema de pila de combustible simple con un sistema de control se muestra en la figura 140. La gestión de la fuente de alimentación es la parte del subsistema de electrónica de potencia que se utiliza para igualar la potencia eléctrica del sistema de pila de combustible con la demandada por la carga. Las pilas de combustible pueden tener una respuesta dinámica más lenta que otros dispositivos electrónicos, como baterías y condensadores, debido a tiempos de retraso en los componentes del sistema como bombas, compresores y reformadores de combustible o por limitaciones en las tensiones térmicas y mecánicas en la pila de combustible, especialmente a altas temperaturas. Los sistemas de pilas de combustible pueden funcionar con o sin sistemas de almacenamiento de energía, como baterías o condensadores. Sin almacenamiento de energía, la respuesta de los sistemas de pilas de combustible puede ser entre segundos y horas. Con almacenamiento de energía, el tiempo de respuesta del sistema se puede reducir a milisegundos. La gestión de la fuente de alimentación también incorpora una estrategia para operar con una carga eléctrica cambiante. Un automóvil de tamaño mediano consume 25 kW de energía eléctrica en promedio pero hasta 120 kW en su punto máximo. Se debe diseñar la fuente de alimentación de un sistema de celda de

combustible y controlarla para suministrar energía incluso bajo grandes fluctuaciones de carga. En las aplicaciones de generación distribuida, la gestión de la fuente de alimentación también puede incorporar una estrategia para que el sistema de pila de combustible interactúe con la red local y responder así a los cambios en la demanda eléctrica de los edificios a los que suministra [11].

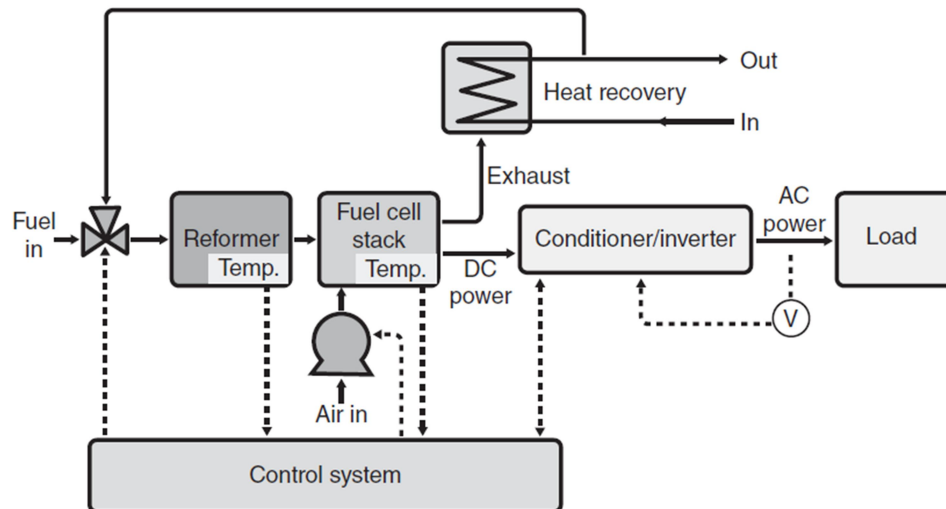


Figura 140 – Diagrama de un sistema de pila de combustible simple con un sistema de control [11].

4. METODOLOGÍA.

Se plantea en este apartado la descripción de los estudios o análisis que se pueden realizar para determinar la eficiencia energética, económica y ecológica de los procesos de producción de hidrógeno más relevantes, así como también los que se aplican para intentar discernir los mismos conceptos en las pilas de combustible más prometedoras. En base a algunas de las metodologías planteadas se intentará alcanzar el objetivo tan necesario de analizar y comparar las diferentes opciones de producción de hidrógeno y de desarrollo de las pilas de combustible disponibles para identificar la solución óptima, cuya discusión se tratará en la siguiente sección.

4.1. Eficiencia energética de los procesos de producción de hidrógeno.

4.1.1. Eficiencia energética de los procesos de reformado con vapor.

Los procesos termoquímicos se pueden evaluar en términos de eficiencia de la conversión de energía o eficiencia térmica, $\varepsilon_{térmica}$, definida como el consumo de energía primaria específica (ya sea calor de proceso y/o valor calorífico de la materia prima) con respecto al poder calorífico del hidrógeno producido. Si Q_i es el calor del proceso proporcionado por la fuente de calor i para la producción de un mol de H_2 (caracterizado por un valor calorífico de $285,9 \text{ kJ/mol}$), la eficiencia térmica del proceso se puede definir de mediante la ecuación (289):

$$\varepsilon_{térmica} = \frac{PCS_{H_2}}{\sum_i Q_i} \quad (289)$$

La energía que se puede extraer de un combustible se mide como la energía liberada en forma de calor cuando el combustible experimenta una combustión completa o una conversión electroquímica con oxígeno. El contenido de energía se puede medir usando dos puntos de referencia dependiendo de si el agua como producto se trata como un líquido o como vapor. El poder calorífico superior (PCS) es la definición termodinámica estricta del contenido de energía, mientras que el poder calorífico inferior (PCI) excluye el calor latente utilizado para evaporar el agua dentro del producto. Las eficiencias basadas en el PCI se cotizan comúnmente en Europa, mientras que las eficiencias basadas en el PCS se utilizan en los Estados Unidos. Para combustibles sólidos con mayor contenido de carbono (por ejemplo, carbón y biomasa), el PCS y PCI pueden variar sustancialmente dependiendo de la composición exacta del combustible. Por ejemplo, la eficiencia de la gasificación del carbón es diferente para la antracita, el lignito y otros tipos de carbón.

La eficiencia termodinámica para los procesos de reformado con vapor se puede aproximar mediante un planteamiento basado en la figura 141. De acuerdo con esta figura, el proceso de reformado con vapor consiste en un generador de vapor que aporta vapor al proceso y un sistema de reformado que, en este caso, consta de un reformador y un reactor de desplazamiento. El hidrógeno es el producto del proceso general y el combustible utilizado en el generador de vapor y en el proceso de reformado es introducido como reactivo. Por lo tanto, la ecuación general de la eficiencia del proceso de reformado con vapor es la indicada en la ecuación (290).

$$\eta_{reformado} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{CC} \cdot PCI_{CC} + \dot{m}_{CR} \cdot PCI_{CR}} \quad (290)$$

donde

$\eta_{reformado}$, es la eficiencia del proceso de reformado con vapor.

\dot{m} , es el caudal másico en kg/h .

PCI , es el poder calorífico inferior en kJ/kg .

CC , combustible del generador de vapor.

CR , combustible del reformado.

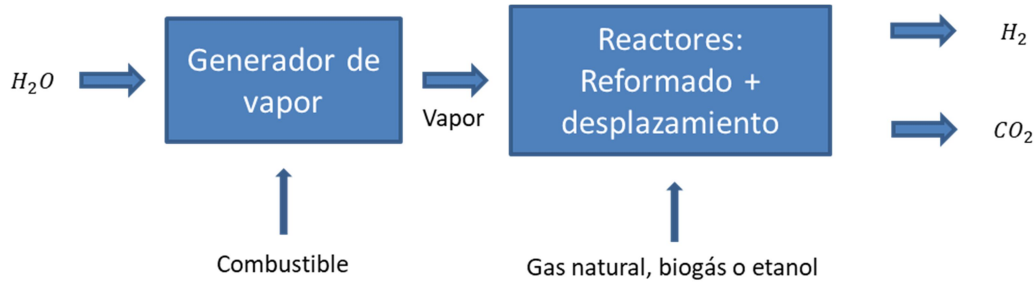


Figura 141 – Diagrama de flujo del proceso de reformado [10].

4.1.2. Eficiencia energética de los procesos de electrólisis.

Para el cálculo aproximado de la eficiencia de los procesos electrolíticos teóricos, se tiene que tener en cuenta la eficiencia del electrolizador y en las eficiencias promedio de las energías que se apliquen para el necesario aporte de electricidad eólica, fotovoltaica, y mediante centrales hidroeléctricas. La eficiencia del electrolizador se calcula mediante los datos de un electrolizador disponible comercialmente. Se considera que la electricidad utilizada para este electrolizador es el que producirían las plantas en periodos de bajo consumo (figura 142). Las eficiencias termodinámicas para la electrólisis utilizando la electricidad generada por plantas de energía eólica, fotovoltaica e hidroeléctrica se calcularon de acuerdo con las ecuaciones (291, 292 y 293), respectivamente.

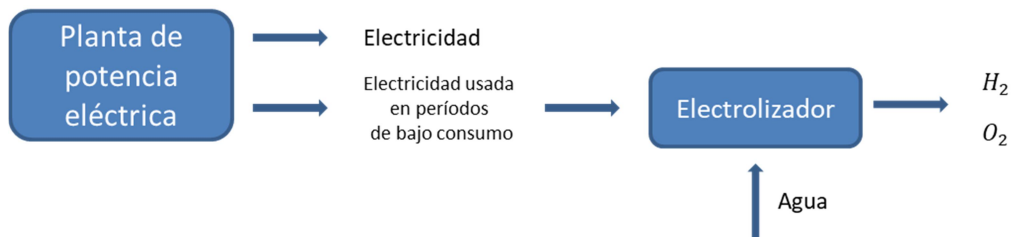


Figura 142 – Diagrama de flujo del proceso electrólisis.

$$\eta_{elec,eólica} = \eta_{electrolizador} \cdot \eta_{parque eólico} \quad (291)$$

$$\eta_{elec,fv} = \eta_{electrolizador} \cdot \eta_{planta fv} \quad (292)$$

$$\eta_{elec,hid} = \eta_{electrolizador} \cdot \eta_{planta hidr} \quad (293)$$

Para calcular la eficiencia termodinámica del electrolizador, se seleccionó un modelo que se basa en una amplia experiencia de funcionamiento. Las características técnicas básicas del modelo seleccionado se pueden ver en la tabla 8. En cuanto al electrolizador,

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

se calcula su eficiencia termodinámica usando la ecuación (294) a través de la cual se obtiene un valor del 84.4%.

Tabla 8 - Características del electrolizador.

Características del electrolizador	
Capacidad de producción de H_2	$1 \text{ Nm}^3/h$
Capacidad nominal	$1.1 \text{ Nm}^3/h$
Consumo teórico de electricidad	3.55 kW
Consumo de agua	1 L/h

$$\eta_{\text{electrolizador}} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{E_{\text{con}}} \quad (294)$$

donde

$\eta_{\text{electrolizado}}$, es la eficiencia del electrolizador.

\dot{m}_{H_2} , caudal másico de hidrógeno en kg/h .

E_{con} , energía consumida por el electrolizador.

4.2. Eficiencia energética de los sistemas de pilas de combustible.

La demanda y el consumo actual de energía hacen necesario discutir críticamente y comparar diferentes sistemas de conversión y almacenamiento de energía. En la actualidad, solo un tercio de la energía se convierte en energía final, por ejemplo, energía eléctrica. Las pérdidas están asociadas con un alto consumo de combustibles fósiles y grandes cantidades de emisiones de CO_2 . Pueden evitarse considerando importantes procesos electroquímicos para la conversión de energía, usando baterías, pilas de combustible, supercondensadores y por la incorporación del almacenamiento de energía, empleando baterías recargables, supercondensadores, generación de hidrógeno por electrólisis y generación de metanol. Las pilas de combustible pueden ofrecer una generación de energía limpia y tienen el potencial de convertir combustibles directamente en energía eléctrica con altas eficiencias. A día de hoy, sin embargo, no pueden competir con los motores térmicos debido a los costes mucho más altos, rendimiento energético inferior, y durabilidad y vida útil insuficientes. Hasta ahora, no existe una única fuente de potencia electroquímica que pueda tener las características de los motores de combustión interna. Un sistema competitivo en comparación con los motores térmicos se puede imaginar cuando se combinan los sistemas de energía electroquímica disponibles. En tales sistemas híbridos de energía electroquímica, las baterías y/o los supercondensadores proporcionan alta potencia y las pilas de combustible entregan electricidad con alta eficiencia. Lo ideal sería reducir considerablemente los costes de los sistemas electroquímicos. Además, cuando comparamos diferentes sistemas, nos enfrentamos al auténtico problema de la geometría y por lo tanto los costes relacionados con el espacio necesario para los procesos involucrados. Este último explica el gran éxito de los sistemas basados en la termodinámica (por ejemplo, motores térmicos) en comparación con las tecnologías energéticas alternativas (por ejemplo, pilas de combustible). Esto también es evidente cuando la salida de potencia de una planta de

potencia de carbón que se encuentra en la gama del *GW* se compara con la potencia que puede ofrecer una pila de combustible que reside en el rango del *MW*. Una posible estrategia sería desarrollar sistemas de pilas de combustible altamente eficientes que dieran su potencia de salida más grande. La investigación actual tiene como objetivo aumentar la producción de energía de una pila de combustible sin comprometer su eficiencia; sin embargo, las ventajas de los sistemas convencionales no puede ignorarse.

Los sistemas de conversión de energía electroquímica no están sujetos a las limitaciones del ciclo de Carnot y puede operar con eficiencias mucho mayores que los motores de combustión y dispositivos relacionados. Los procesos del ciclo del motor térmico son procesos de volumen, mientras que todos los sistemas electroquímicos que se utilizan para la conversión y el almacenamiento de energía se basan en reacciones que tienen lugar en una interfaz. Esto los hace dependientes de la morfología de la superficie y de sus propiedades físicas y químicas. Una pila de combustible es un dispositivo de conversión electroquímica. Produce electricidad a partir de un combustible en el lado del ánodo y un oxidante en el lado del cátodo, que reaccionan en presencia de un electrolito. Las celdas de combustible pueden operar continuamente mientras sea necesario. Los flujos de reactivos y productos de reacción deberán por tanto mantenerse. Por tanto, son sistemas abiertos termodinámicamente. Muchas combinaciones de combustible y oxidante son posibles. Una celda de hidrógeno usa hidrógeno como combustible y oxígeno, generalmente del aire, como oxidante. Otros combustibles incluyen hidrocarburos y alcoholes. Otros oxidantes incluyen cloro y dióxido de cloro. Las celdas de combustible tienen el potencial de lograr altas eficiencias de conversión de energía química en energía eléctrica; por el momento, la eficiencia alcanzable se encuentra sobre el 65%, dependiendo del combustible y las condiciones de operación. Las celdas de combustible pueden sustituir a otras tecnologías u operar sinérgicamente, por ejemplo, con motores de combustión en cogeneración de electricidad y de calor y frío, en aplicaciones residenciales o móviles. En el futuro, las pilas de combustible podrían convertir los combustibles usados en energía eléctrica con eficiencias superiores al 70%. La diferencia entre la eficiencia teórica y la práctica está relacionada con varios factores, incluyendo (1) partes inertes del sistema tales como conductores, colectores de corriente, etc., necesarios para su funcionamiento, (2) resistencias internas dentro de los electrodos y electrolito y entre otros componentes de la celda, resultando en pérdidas internas, y (3) utilización de los sitios activos, como, por ejemplo, partes del combustible en una celda de combustible dejan la celda sin reacción o como, por ejemplo, la pasivación de los electrodos que los hace parcialmente inactivos electroquímicamente. Las pilas de combustible ofrecen una generación de energía muy limpia, son silenciosas durante el funcionamiento y pueden ubicarse cerca de la aplicación. Ellas producen muchas menos emisiones de gases de efecto invernadero y puede ser más eficientes en la conversión de la energía en un combustible en potencia que los motores de gasolina o que las centrales térmicas. Las pilas de combustible se utilizan mejor como una fuente de energía constante y no como una fuente de potencia para abastecer demandas dinámicas. Para aplicaciones que requieren diferentes demandas de energía, como el caso de la propulsión automotriz, el uso de la pila de combustible se realiza en una configuración híbrida con una batería o un condensador electroquímico. La pila de combustible proporciona una entrega de energía constante mientras la batería o el condensador electroquímico maneja la sobretensión para el frenado regenerativo y la aceleración así como también en la puesta en marcha inicial.

La figura 143 muestra una curva de polarización típica de una celda de combustible de baja temperatura. La curva es similar para todos los otros tipos de celdas de combustible de modo que se han observado las mismas tendencias. A altos voltajes de funcionamiento, la potencia de salida de una pila de combustible está controlada principalmente por las propiedades electrocatalíticas del catalizador. En esta región, la

densidad de corriente se controla por la transferencia de carga y el calor disipado se minimiza. Los desafíos en las investigaciones relacionadas con el catalizador de la celda de combustible serían el poder obtener una alta densidad de potencia eléctrica, alta eficiencia de conversión eléctrica y costes bajos de los materiales. A alta densidad de potencia eléctrica, el transporte o transferencia de masa es el factor dominante que afecta a la operación de la celda de combustible. Esta región se puede ampliar mediante un cuidadoso diseño de ingeniería del sistema de la pila de combustible. Una tendencia general de las investigaciones es obtener tan altas densidades de corriente como sea posible con altos voltajes de operación. Para una alta eficiencia de conversión eléctrica, se debería aspirar al uso de menos calor cogenerado que también permitiría una simplificación del diseño y la necesidad de menos combustible (hidrógeno) para la misma energía eléctrica. Para garantizar bajos costes de materiales, se deben incorporar metales menos nobles, porque la alta utilización del catalizador es necesaria, y se necesitan catalizadores altamente eficientes para las reacciones del ánodo y del cátodo. El objetivo de las investigaciones de las celdas de combustible, por tanto, debe ser una comprensión más profunda de los parámetros que controlan la actividad electrocatalítica que nos permitiría proponer estructuras novedosas para catalizadores en las celdas de combustible en el futuro [5].

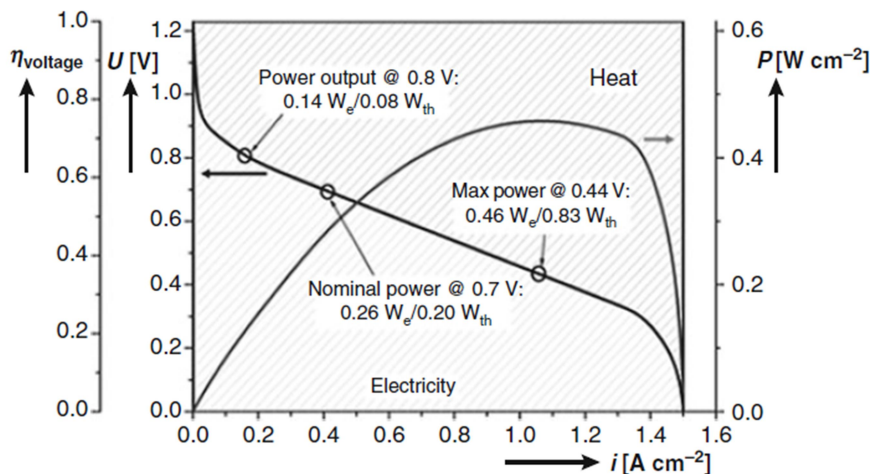


Figura 143 - Curva de polarización típica de una celda de combustible [5].

La densidad de potencia específica de una pila de combustible en W/m^2 está dada por el producto del voltaje de salida de la celda de combustible por la intensidad de salida proporcionada por la pila. Como se deducía en la sección 3.3.10 se tiene una eficiencia real de la pila de combustible, pero esta eficiencia elemental de la pila de combustible está afectada por un significativo consumo de potencia por parte del balance de planta, por lo que en la práctica es más común considerar la eficiencia general del sistema de pila de combustible.

Los sistemas basados en pilas de combustible en general requieren importantes componentes de apoyo y equipos auxiliares para su funcionamiento. Estos componentes y equipos adicionales se conocen como el balance de planta, como se muestra en la figura 144, de modo que existen varias funciones para el balance de planta de los sistemas basados en pilas de combustible como pueden ser: procesamiento del combustible, procesamiento del aire, gestión térmica y del agua, control electrónico, protección eléctrica, conversión de energía eléctrica (CC-CA), y refrigeración. Los requisitos de energía para

los equipos relacionados con el balance de planta pueden ser bastante altos, normalmente consumen alrededor del 20% de la potencia de salida de la pila de combustible para sistemas de pilas de combustible de alta presión, y alrededor del 10% para los sistemas de pilas de combustible de baja presión, para alimentar los ventiladores necesarios, bombas, compresores, etc.

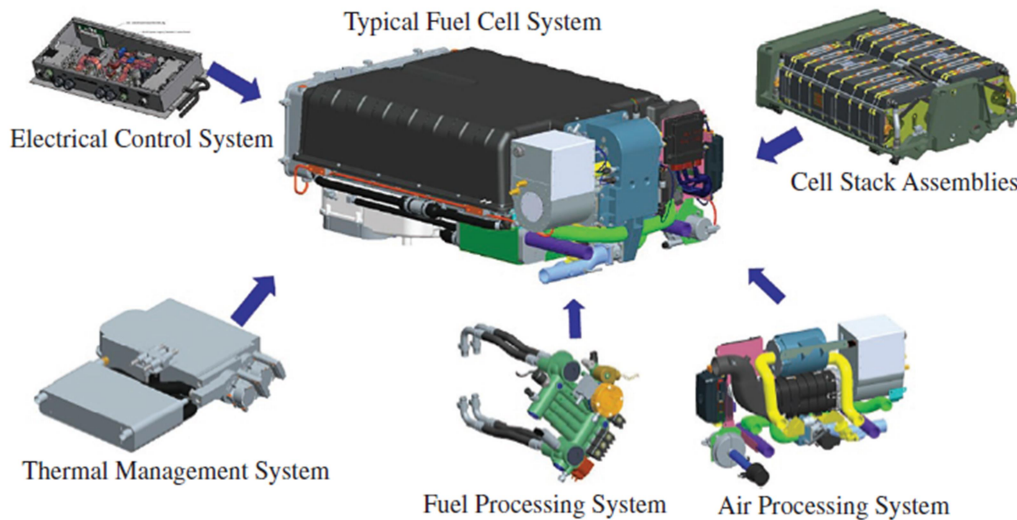


Figura 144 - Balance de planta de una pila de combustible [12].

Si definimos a la eficiencia o rendimiento del balance de planta como η_{bop} y el rendimiento general del sistema basado en pila de combustible como η_{fcp} , siendo la eficiencia elemental $\varepsilon_{real} = \eta_{fc}$ podemos plantear al siguiente relación (295):

$$\eta_{fcp} = \eta_{fc} \cdot \eta_{bop} \quad (295)$$

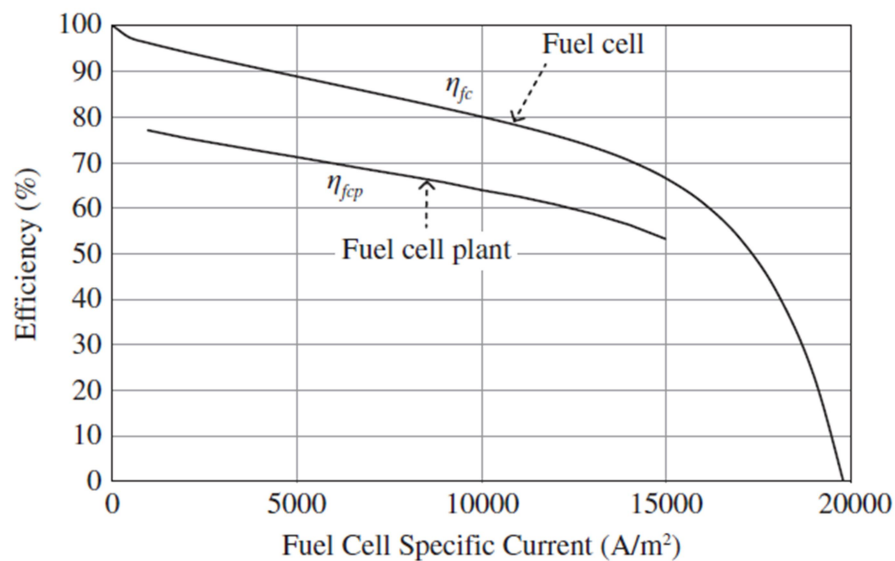


Figura 145 – Eficiencias de pila de combustible y de la planta basada en una pila de combustible [12].

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

En la figura 145 se presentan los gráficos de las eficiencias de la celda de combustible y del sistema basado en pila de combustible. Se supone en estas curvas que se requiere el 20% de la energía de la pila de combustible para alimentar al balance de planta. Cabe señalar un par de puntos para las aplicaciones prácticas de plantas de energía basadas en pilas de combustible. La planta de energía basada en pila de combustible generalmente no opera con cargas bajas (menos del 5% al 10% de la potencia nominal) debido a las pérdidas. La planta tampoco suele funcionar más allá del punto de máxima potencia ya que la potencia y la eficiencia del sistema disminuyen significativamente [12].

A lo largo del trabajo, se ha enfatizado en que se requieren muchos componentes diferentes para construir un sistema completo de pila de combustible. Considerando que la elección de la tecnología de la pila será influenciada por la aplicación, la disponibilidad del combustible determinará la capacidad de cualquier sistema de procesamiento del combustible que pueda ser necesario. La aplicación también dictará el nivel de potencia eléctrica necesaria para operar el sistema completo. Más allá de los problemas de diseño y de construcción del sistema, el coste de los materiales y la fabricación son claves para que la comercialización de estos sistemas de pilas de combustible sea exitosa. A pesar de todas sus ventajas en términos de impacto ambiental y desempeño con respecto a otras tecnologías, la mayoría de los sistemas de pilas de combustible tienen sus competidores. Además, muchas de estas tecnologías alternativas están bien establecidas con mercados ya maduros. En el sector del transporte, por ejemplo, es el motor de combustión interna que es una tecnología de alta ingeniería que tiene un coste relativamente bajo comparado con los sistemas de pilas de combustible. En el mercado de la energía estacionaria, los grandes generadores basados en turbinas de gas o vapor con costes de capital más bajos pueden producir electricidad más barata que la mayoría de los sistemas de pilas de combustible. Estas tecnologías competidoras establecen los objetivos de costes que deben tener si se quiere que los sistemas de pilas de combustible sean comercialmente viables. Se pueden emplear varios métodos analíticos para establecer la competitividad de los diferentes diseños de pilas de combustible. Examinamos brevemente los siguientes enfoques, ya que pueden ayudar a colocar las pilas de combustible dentro del contexto más amplio de tecnologías alternativas:

- Análisis Well-to-wheels (del pozo a las ruedas).
- Análisis de los trenes de transmisión de potencia.
- Evaluación del ciclo de vida del sistema.
- Diagramas de flujo o modelado del proceso, mediante software como Aspen, Matlab, etc., y con modelado matemático de los distintos procesos involucrados.

La infraestructura necesaria para generar, distribuir y almacenar hidrógeno para pilas de combustible es fundamental para su éxito comercial. Varias rutas diferentes para generar hidrógeno se han abordado en el trabajo, de modo que existen varias opciones para el suministro de hidrógeno:

- Hidrógeno generado por reformado con vapor del gas natural en una gran planta centralizada y luego entregado como hidrógeno líquido a través de camiones a las estaciones de servicio.
- Hidrógeno generado por reformado con vapor de gas natural en una gran planta centralizada y luego entregado como gas comprimido por tubería a las estaciones de servicio.
- Hidrógeno generado como subproducto, por ejemplo, de refinerías de petróleo y plantas de producción de amoníaco industrial.
- Hidrógeno producido en estaciones de servicio por reformadores de vapor a pequeña escala alimentados por gas natural abastecido mediante gaseoductos.
- Hidrógeno producido en estaciones de servicio por electrolizadores.

La opinión de consenso es que, a corto plazo, el hidrógeno generado por el reformado con vapor de gas natural en pequeños reformadores localizados es la mejor opción. Donde no hay suministro de gas natural, el hidrógeno producido por electrólisis puede ser la alternativa preferida (especialmente cuando se usa electricidad renovable). Como puede lograrse una infraestructura de hidrógeno en el futuro, puede llegar un momento en que centralizar la producción sería la opción más económica, con la ventaja añadida de poder capturar, almacenar y usar el dióxido de carbono que se genera en el reformado. Para considerar los diversos escenarios para aplicaciones de transporte por carretera, pueden llevarse a cabo los análisis del pozo a las ruedas (WTW) con el fin de cuantificar las opciones para generar hidrógeno (del pozo), su conversión en electricidad y la transformación de la potencia eléctrica en energía mecánica para impulsar el vehículo. En consecuencia, el análisis WTW determina la eficiencia energética de convertir la energía (en el pozo) a la energía requerida en las ruedas de un vehículo. En un análisis WTW bien realizado se encuentran algunas respuestas clave que vale la pena examinar, ya que pueden influir en el desarrollo de la infraestructura en muchos países que buscan adoptar vehículos de hidrógeno. Estos hallazgos son los siguientes: el uso total de energía, las emisiones de gases de efecto invernadero, la eficiencia Tank-to-wheels (TTW) (del tanque a la rueda), y la eficiencia general Well-to-wheels.

Según el modo de transmisión de la potencia se tienen unas eficiencias diferentes que se deben de aplicar en los diferentes análisis. Los análisis de WTW y del tren de transmisión de potencia son ejemplos específicos de lo que generalmente se conoce como una evaluación del ciclo de vida (LCA), también conocida como análisis del ciclo de vida. La técnica evalúa los impactos ambientales asociados a todas las etapas de la vida de un producto desde que se inicia su producción hasta que se recicla, es decir, desde la extracción de la materia prima, hasta los materiales de procesamiento, fabricación, distribución, uso, reparación y mantenimiento, y eliminación o reciclaje al final de su vida útil. Las evaluaciones del ciclo de vida se emplean ampliamente para:

- Elaborar un inventario de los insumos de energía y materiales relevantes, así como las emisiones al entorno.
- Evaluar las posibles consecuencias asociadas con las entradas y salidas identificadas de un proceso o producto.

La información obtenida de un estudio LCA se utiliza para mejorar procesos, apoyar políticas y proporcionar una base sólida para decisiones informadas sobre, por ejemplo, el desarrollo de tecnologías. Los sistemas de pilas de combustible son candidatos para aplicar LCA porque impactan sobre el medio ambiente en términos de entradas (combustible) y salidas (emisiones) a lo largo de su vida útil y porque los materiales de construcción tienen un coste asociado a la extracción, montaje y eliminación al final de su vida útil. Por ejemplo, en un LCA de un sistema PEMFC, la combinación coste de la minería y extracción del platino, que se requiere para los catalizadores, y del que se incurrirá en la recuperación del metal al final de la vida útil de la pila debe tenerse en cuenta en el coste del ciclo de vida del sistema. Se debe prestar la misma consideración a otros catalizadores empleados en las etapas de procesamiento de combustible de los sistemas. En este sentido, el material en una MCFC, por ejemplo, implicará menores costes de extracción y recuperación después del servicio que los requeridos para una PEMFC o una pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC). Además, la potencia que se puede generar por *kg* de catalizador puede ser mucho mayor para la MCFC que para la PEMFC y, por lo tanto, el coste del ciclo de vida de la MCFC puede ser menor que el de la PEMFC. Tales cuestiones deben considerarse en un LCA completo de cualquier sistema de pila de combustible y pueden ayudar a identificar el mejor camino para el desarrollo del sistema [10].

4.3. Aspectos económicos de los procesos de producción de hidrógeno.

El coste de producir hidrógeno, y en particular hidrógeno verde bajo en carbono, será un factor crítico en el éxito de las tecnologías impulsadas por hidrógeno en el futuro. En el momento actual, el reformado de metano con vapor (SMR) se utiliza para producir la mayor parte de los 70 Mt de hidrógeno que se producen a nivel mundial cada año. El SMR produce emisiones sustanciales de CO_2 y se necesitarán vías alternativas en el futuro para producir hidrógeno con bajo contenido de carbono. La electrólisis con electricidad baja en carbono es una opción que produce hidrógeno con una pureza muy alta. Por otro lado, a base de combustibles fósiles (gas natural, carbón y biomasa) también podrían utilizarse junto con las tecnologías de captura, almacenamiento y uso de carbono (CCUS). Las rutas fotoquímicas y biológicas más especulativas también se están desarrollando. Aunque la economía del SMR está ya bien comprendida, la economía de la producción de hidrógeno bajo en carbono es más incierta, particularmente para las tecnologías emergentes. Por tanto, es fundamental examinar los costes de producción de hidrógeno, tanto ahora como en el futuro considerando cómo estos costes se ven afectados por los precios de las materias primas y las cuestiones medioambientales. Finalmente, es de gran ayuda evaluar y comparar los costes nivelados de producción de hidrógeno para una gama diferente de tecnologías. Los costes de producir hidrógeno usando diferentes tecnologías se pueden comparar usando el coste nivelado de la producción de hidrógeno. El coste nivelado representa el coste inicial de inversión de la planta (costo de capital anualizado (*ACC*) durante la vida económica de la planta), costes anuales fijos y variables de operación y mantenimiento (*FOM* y *VOM*, respectivamente) y el coste de las materias primas (por ejemplo, electricidad, gas natural). Se puede resumir usando la ecuación (296):

$$\text{Coste nivelado} = ACC + FOM + (VOM + COMB) \times CONSUMCOMB \quad (296)$$

donde *CONSUMCOMB* es el consumo anual de combustible.

Deben superarse cuatro obstáculos generales al estimar los costes de la planta. Primero, puede ser difícil estimar los costes de capital y de operación y mantenimiento para cada tecnología utilizando un enfoque coherente, ya que los diferentes estudios utilizan normalmente diferentes supuestos (por ejemplo, si se incluye el coste de la licencia o el precio del suelo). En segundo lugar, los costes tienden a variar entre países como resultado de las variaciones en los costes laborales, regulaciones ambientales, tipos de cambio de divisas, cadenas de suministro, prácticas bancarias y otros factores. En tercer lugar, es necesario convertir los costes en unidades monetarias consistentes para una sola moneda y año. Cuarto, la eficiencia de conversión de la materia prima de cada tecnología debe ser calculada consistentemente.

Los costes de inversión directa de la planta son los costes de los equipos instalados. Todos los proyectos de construcción de plantas tienen también costes indirectos sustanciales. Los costes del sistema incluyen el diseño, preparación del sitio, costes de contingencia y ganancias para el contratista (los costes directos incluyen implícitamente las ganancias para los fabricantes de equipos). El coste del suelo, las licencias y los permisos varían de un país a otro. Algunas plantas tienen unos costes financieros para cubrir la financiación de las cuotas iniciales. Todos los estudios estiman los costes directos de la tecnología, pero a menudo se omiten algunos costes indirectos. Dado que los costes indirectos suelen ser alrededor de un tercio del coste total, la inclusión u omisión de los costes indirectos puede ser uno de los principales impulsores de las diferencias de costes entre los diferentes análisis. Las estimaciones de costes de operación y mantenimiento varían, ya que pueden incluir equipos, materias primas, costes de interrupción, costes de funcionamiento, costes de licencia y mano de obra. Algunos se fijan cada año, mientras que otros costes variables de operación y

mantenimiento son proporcionales a la salida o producción de la planta. Normalmente se consideran por separado los costes de operación y mantenimiento fijos y variables, y además, se separan los costes de la materia prima, que constituyen una gran proporción del coste total.

Los costes de construcción de grandes plantas tienden a ser más bajos en otros países como Estados Unidos o Canadá que los de Europa como resultado de las regulaciones ambientales menos restrictivas, impuestos y costes laborales y de la tierra más bajos. En la mayoría de las regiones del mundo se producen variaciones de costes similares. Desafortunadamente, no hay una forma sencilla de comparar estos costes en los diferentes países. Las variaciones de costes entre los países deben tenerse en cuenta tanto al interpretar las proyecciones de costes de los diferentes análisis realizados y al aplicar estas proyecciones de costes a un país.

Los costes de inversión que normalmente se publican se especifican tanto en dólares como en euros, en base a diferentes años base, por lo que es necesario contabilizar tanto la conversión de la moneda e inflación. Hay dos métodos para esta conversión: (1) ajuste por inflación en la moneda original y luego aplicar el tipo de cambio de moneda del año o (2) usar el tipo de cambio en el año base del análisis y luego realizar el ajuste provocado por la inflación usando la tasa de inflación de ese país. Los tipos de cambio son más volátiles que las tasas de inflación, por lo que la primera opción produce un factor de conversión más consistente. Debido a que los datos de inflación del coste de la planta son difíciles de obtener, se utilizan las tasas de inflación de toda la economía como una primera aproximación. Es posible que estas tasas de inflación puedan divergir con el tiempo, por ejemplo, debido a variaciones en el coste del precio global de materiales de construcción como el acero.

Los costes de las nuevas tecnologías tienden a reducirse con el tiempo a través del aprendizaje industrial. A medida que las empresas adquieren experiencia en la fabricación de un producto, optimizan el proceso de diseño y producción, por lo que los costes disminuyen gradualmente a medida que aumenta el número de productos fabricados. Hay oportunidades limitadas para que el aprendizaje tecnológico reduzca los costes de producción de hidrógeno a partir de materias primas carbonosas. Las tecnologías del gas natural y carbón son maduras y es poco probable que cambien sustancialmente en las próximas décadas. La gasificación de biomasa es una evolución de la gasificación del carbón, mientras que las tecnologías nucleares también son evoluciones de las tecnologías actuales. Además, la tasa de aprendizaje de las plantas grandes tiende a ser más baja ya que hay relativamente pocas oportunidades para optimizar el proceso de producción en comparación con tecnologías más pequeñas. La electrólisis tiene el mayor potencial para reducir costes y mejorar la eficiencia en el futuro, ya que gran parte de la investigación está dirigida a reducir los costes de las pilas de combustible y los electrolizadores, mientras que la naturaleza modular de la tecnología la hace más adecuada para la producción de líneas de montaje de bajo coste. También se están investigando algunas tecnologías novedosas con costes de capital muy altos pero bajos costes de funcionamiento, por ejemplo, producción de hidrógeno a partir de algas, que tendrían un significativo potencial de reducción de costes si demostraran ser económicamente viables. Se pueden considerar las reducciones de costes, cuando sea apropiado, en los costes futuros, pero es importante recordar que estos podrían cambiar debido al aprendizaje de la tecnología. Los costes que normalmente se presentan se hacen para cada tecnología como un promedio cuando se construyen numerosas plantas y, por lo tanto, representan una clase de plantas en lugar de una primera planta de la que se esperaría tener costes sustancialmente más altos.

El coste operativo más importante para la mayoría de las plantas es el coste de las materias primas de las que se produce el hidrógeno. Los precios de las materias primas

en el futuro son muy inciertos y podría causar variaciones sustanciales en los costes nivelados generales de producir hidrógeno de las diferentes tecnologías. El precio de la electricidad es particularmente difícil de predecir ya que depende de la cartera de generación y del diseño del sistema (por ejemplo, el precio de la electricidad puede reducirse por debajo de cero si la generación renovable intermitente supera a la demanda). Es probable que los precios de las materias primas se vean afectados por impuestos y/o subvenciones. Por ejemplo, un impuesto al carbono aumentaría el coste de los combustibles fósiles a menos que las emisiones de CO_2 fueran capturadas, almacenadas y utilizadas mediante las tecnologías CCUS. Otras externalidades ambientales, por ejemplo, el azufre y otras emisiones de carbono, pueden estar sujetas a impuestos en algunas jurisdicciones y en otras no. El impacto de un impuesto al carbono en los costes nivelados puede examinarse en un análisis de sensibilidad [7].

4.4. Aspectos económicos de los sistemas de pilas de combustible.

Hoy en día, uno de los temas más críticos e importantes está relacionado con la producción de energía y su uso, ya que la energía es vital para mejorar nuestra calidad diaria de vida. Por lo tanto, los científicos, académicos e investigadores de todo el mundo están buscando nuevas y mejores fuentes de energía. Al mismo tiempo, es fundamental garantizar un uso eficiente de la energía, reduciendo los impactos ambientales. Desde este punto de vista, las tecnologías energéticas innovadoras son vitales para mejorar la generación de energía, su consumo, y reducir los impactos ambientales derivados de acciones y políticas energéticas incorrectas. Actualmente, el uso de las tecnologías basadas en la energía del hidrógeno parecen prometedoras para reducir el impacto antropogénico en el cambio climático, pero, hay un gran debate al respecto. La principal ventaja del hidrógeno está relacionada con su disponibilidad. En la última década, la innovación tecnológica de la energía del hidrógeno y los cambios en el entorno económico y regulatorio han dado lugar a una mayor atención a los sistemas energéticos. Sigue siendo una necesidad la investigación y desarrollo para demostrar la aplicabilidad de la sostenibilidad de los sistemas energéticos innovadores. Por el motivo anterior, los gestores de energía y todas las partes interesadas deberían poder tomar las decisiones correctas en términos de viabilidad económica y técnica. Esto es cierto sobre todo cuando la decisión es compleja, como en las innovaciones tecnológicas energéticas que requieren una medición real y sustancial con una cuantificación de los parámetros. Definitivamente, es necesario perseguir la adopción de nuevas tecnologías basadas en la energía del hidrógeno a través de la medición de unos indicadores específicos. De esta forma, es posible controlar las variables que influyen en el estado de los impactos económicos, sociales, y ambientales. Para estas evaluaciones económicas, sociales y ambientales, es necesaria una información precisa basada en el análisis del ciclo de vida para garantizar una buena política y toma de decisiones de los consumidores. Específicamente, el análisis de costes del ciclo de vida (LCCA) es una técnica de evaluación para la toma de decisiones que evalúa la suma de todos los costes asociados con el ciclo de vida completo de un producto/proceso. De esta forma se es capaz de sintetizar los datos y contribuye a tomar una decisión lógica. Sin embargo, el LCCA no proporciona una herramienta de toma de decisiones útil para seleccionar los parámetros más ventajosos entre todos los que existen. Para afrontar esta desventaja, las herramientas del análisis de decisiones multicriterio (MCDA) pueden ser útiles para comparar diferentes resultados y para equilibrar, por ejemplo, datos ambientales, sociales y económicos. El análisis multicriterio utiliza diferentes técnicas para encontrar la opción óptima. Entre ellos, el proceso de jerarquía analítica (AHP), es uno de los métodos más conocidos que es utilizado por los tomadores de decisiones para la planificación tanto técnica como económica.

A medida que el mundo avanza hacia una mayor restricción en cuanto al carbono en la economía, una mejor comprensión de los costes y beneficios de las tecnologías más limpias como las pilas de combustible son muy necesarias en la industria, de modo que los gobiernos fomentan la I+D+I, y se toman decisiones de financiación para la organización y despliegue de las tecnologías. Además de las aplicaciones para el sector de la automoción, los sistemas de pilas de combustible también se están considerando para una amplia gama de aplicaciones estacionarias y de transporte debido a su capacidad para proporcionar energía de manera confiable con emisiones directas limpias. Como proceso de conversión de energía electroquímica, las pilas de combustible tienen una eficiencia intrínsecamente mayor y emisiones de contaminantes mucho más bajas que las plantas de combustión de carbón o gas. Las pilas de combustible actuales varían entre las aplicaciones en automoción, residenciales, y comerciales. De forma diferente a las aplicaciones en automoción, las aplicaciones estacionarias de las pilas de combustible también están menos restringidas a las limitaciones de peso y tamaño de los vehículos. Las pilas de combustible pueden servir como una fuente confiable de energía para la demanda base en comparación con las fuentes de suministro variable de energía solar fotovoltaica o eólica. Si la implementación de las celdas de combustible se generalizan, podrían ayudar a mejorar la salud pública debido a la reducción de contaminantes del aire como los SO_x y material particulado de las plantas de energía a base de carbón. Los sistemas de pilas de combustible pueden también utilizarse como sistemas de generación distribuida para el suministro de energía cerca de la carga, donde además se evita la construcción de la línea de transmisión o las pérdidas de la línea. Los sistemas de pilas de combustible suministrados con gas natural dan como resultado emisiones totales de CO_2 más bajas. Las pilas de combustible ofrecen un papel prometedor para abordar la seguridad energética y la reducción de las emisiones de carbono debido a sus procesos de conversión de energía eficientes y perfiles de emisión limpios en comparación con los sistemas basados en la combustión de combustibles fósiles. En particular, los sistemas de cogeneración basados en pilas de combustible (CHP) son aplicaciones potencialmente atractivas tanto económicas como desde el punto de vista medioambiental debido a su capacidad para producir tanto potencia eléctrica como calor útil en el mismo emplazamiento, de forma que se puede aumentar la generación de cualquier calor adicional necesario para cumplir las demandas de calefacción.

A pesar de las numerosas ventajas sobre las fuentes de generación convencionales y alternativas, las pilas de combustible aún no se fabrican a gran escala. Una de las principales barreras de su adopción son los altos costes de capital de las pilas de combustible. Aquí se amplía el alcance y la capacidad de modelado del coste de fabricación directo existente para cuantificar más completamente los beneficios económicos de los sistemas de pilas de combustible teniendo en cuenta la evaluación del ciclo de vida y el impacto de los contaminantes del aire. El modelado del coste total de propiedad (TCO) se vuelve cada vez más importante en la economía y en un contexto donde la salud y los impactos ambientales se valoran cada vez más. Desde la perspectiva del propietario y operador del sistema, los costes directos están asociados con los costes de los equipos, los costes de operación y mantenimiento, los costes del combustible, el coste del reciclaje al final de su vida útil, y los costes potenciales más reducidos para la operación. El punto clave aquí es que los costes directos por sí solos no son la imagen completa y eso incluye tanto los costes privados como los costes públicos o sociales (por ejemplo, externalidades ambientales y de salud, y créditos de carbono). Utilizando un marco del coste total de propiedad se proporciona una evaluación más completa de los costes y beneficios generales. Actualmente, el mercado del transporte es una fracción muy pequeña del mercado general de pilas de combustible,

pero eso puede cambiar si los vehículos de pila de combustible continúan introduciéndose y se adoptan más ampliamente.

Modelar el coste total de propiedad (TCO) de los sistemas de celdas de combustible implica considerar los costes de capital, costes de combustible, costes de operación, costes de mantenimiento, valoración al final del ciclo de vida de componentes y/o materiales recuperables, valoración de las externalidades, y la comparación con una línea de base u otros escenarios de comparación. Cuando las externalidades son incluidas en el análisis de TCO, tanto los costes privados como los costes sociales totales se pueden considerar para examinar la medida en que divergen y existen impactos no valorados de la implementación del proyecto. Estas divergencias pueden crear imperfecciones en el mercado que conducen a resultados sociales subóptimos pero de formas potencialmente corregibles con políticas públicas adecuadas (por ejemplo, aplicando precios a las descargas de aire contaminado y agua contaminada que afectan al medioambiente). El modelo del TCO en sí mismo consta de tres componentes clave (figura 146):

1. Un modelo del coste de fabricación directo para costes directos e indirectos de fabricación (por ejemplo, costes administrativos).
2. Un modelo del coste del ciclo de vida (LCC) que incluye los costes de capital e instalación, combustible y operación, reemplazos de pilas y costes del fin del ciclo de vida.
3. Un modelo de evaluación del impacto del ciclo de vida (LCIA) que proporciona una estimación monetaria del impacto sobre la salud y los costes de las emisiones (emisiones de CO_2 evitadas) de los gases de efecto invernadero (GEI).

Los resultados clave del modelo incluyen los costes de fabricación del sistema, costes nivelados de energía y costes directos totales por año de operación, y costes del TCO incluyendo costes sociales más amplios [5].

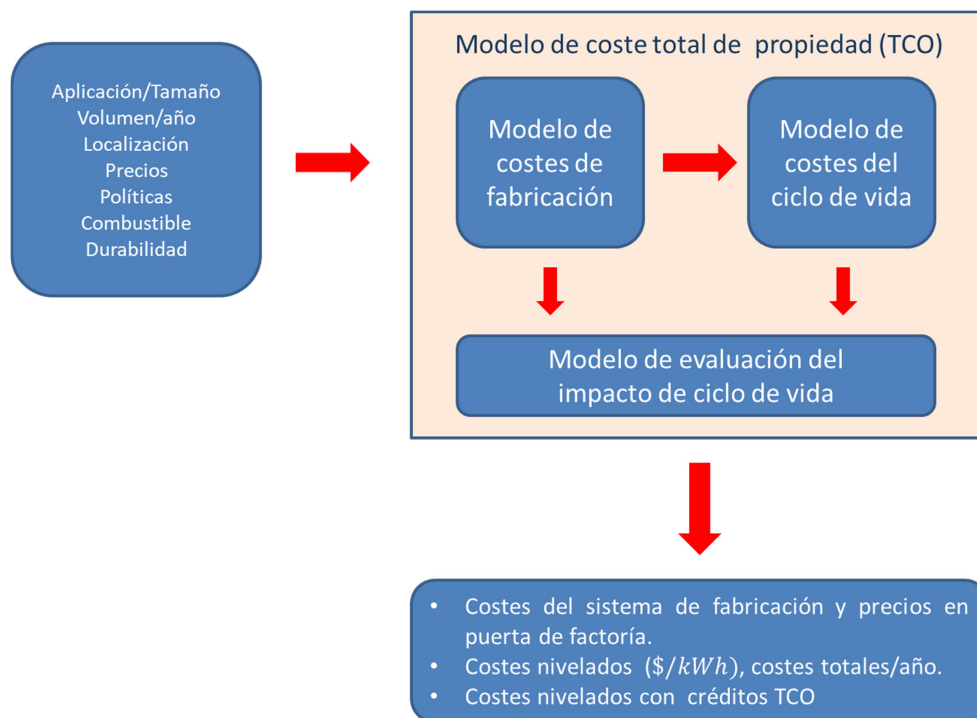


Figura 146 – Modelado de costes totales de propiedad (TCO).

El coste total de un bien duradero está representado por el precio de compra y todos los gastos que deben ser soportados en el transcurso de su vida útil. El principal alcance del enfoque del coste del ciclo de vida es ayudar a las personas encargadas a realizar o tomar las mejores decisiones, considerando gastos futuros, comparación entre soluciones alternativas y la evaluación de oportunidades de reducción de costes. El propósito es controlar el coste del ciclo de vida mediante la evaluación de los impactos financieros de las decisiones tomadas sobre el sistema completo. La salida puede expresarse de varias formas, pero el indicador más utilizado es el valor presente. Es importante subrayar que el coste del ciclo de vida no es una ciencia exacta. Es una estimación de los principales factores de coste y da una idea de la magnitud de los costes. Por supuesto, es fundamental definir lo que se va a estimar y comprender para qué se utilizarán las estimaciones. Diferentes métodos y modelos para realizar un LCC convencional han sido definidos, de manera que se pueden describir las siguientes etapas para realizar un LCCA: (1) definir el objetivo del análisis; (2) identificar el propósito del sistema; (3) elegir la metodología a realizar para el LCCA; (4) recopilar todos los datos esenciales; (5) realizar controles de forma que las salidas e insumos sean acordes con lo esperable; (6) desarrollar un análisis de sensibilidad básico; y (7) analizar los resultados. A lo largo de los años, han sido identificadas diversas ventajas y desventajas del coste del ciclo de vida. Algunas de las ventajas importantes de los costes del ciclo de vida es que son (1) útiles para reducir el costo total; (2) una herramienta útil para la toma de decisiones asociadas al presupuesto; (3) útiles para comparar el coste de los proyectos en competencia, y (4) útiles para hacer una selección entre los contratistas/fabricantes competidores. Por el contrario, algunas de las principales desventajas del coste del ciclo de vida incluyen que: (1) lleva mucho tiempo; (2) es costoso; y (3) tiene una precisión de los datos dudosa. En un enfoque de costes del ciclo de vida, es importante generar estimaciones de costes de ciclo de vida y realizar análisis de costes. Se pueden utilizar diferentes métodos para estimar los costes. Según la categoría del método, diferentes tipos de enfoques se pueden utilizar como los siguientes:

- Optimización: método de programación lineal o método heurístico;
- simulación: dinámica de sistemas, eventos discretos y métodos de Monte Carlo;
- cálculo/estimación: Analogía, paramétrico, bayesiano, ingeniería, catálogo, métodos de regla general y de opinión de expertos; y
- soporte de decisiones: MCDA y método de proceso de jerarquía analítica (AHP).

Entre los métodos anteriores, los más conocidos y aplicados son dos. El primero la simulación de Monte Carlo que se utiliza para generar las distribuciones de frecuencia o probabilidad con el fin de considerar las incertidumbres sistemáticas resultantes de la selección de límites, agregación de impactos ambientales similares, etc. El segundo es el método AHP que se utiliza para definir una clasificación de prioridad o en otras palabras, el grado de importancia de una serie de elementos. La calidad de los datos es el valor real de un LCCA. Sin embargo, uno de los aspectos más crítico en un proyecto de costes de ciclo de vida es la recopilación de datos (datos primarios y secundarios) en términos de tiempo y esfuerzo. La fórmula de un LCC es diferente en muchas de las planteadas pero virtualmente similar. El modelo de costes directos de fabricación se desarrolla en base a un cálculo de costes ascendente de los diversos componentes de la pila de combustible. Algunos aspectos clave de este modelo serían en una primera etapa definir la configuración de la pila de combustible y las especificaciones funcionales. A continuación, una revisión de toda la información técnica obtenida que se utiliza para obtener parámetros funcionales y de operación de la pila y del sistema referidos como especificaciones funcionales. La configuración del sistema y las especificaciones funcionales definen el tipo de sistema, tamaño del sistema, subsistemas clave y los componentes del sistema, funciones de la pila de combustible y las especificaciones de

rendimiento del sistema. Estas forman la base del modelo de los costes directo de fabricación que incluye costes de capital, costes de mano de obra, costes de materiales y consumibles, pérdidas por residuos y pérdidas por baja producción, y costes de construcción de las fábricas sujetos a deducciones globales como la tasa de descuento, tasa de inflación y vida útil de las herramientas. El diseño de abajo hacia arriba para la fabricación y montaje (DFMA) es una marca registrada y es la combinación del diseño de procesos de fabricación y el diseño de procesos de montaje para facilitar la fabricación y montaje y de este modo la reducción de costes. Este análisis incluye los costes directos de fabricación, deducciones de costes globales, y otros costes no relacionados con el producto. Para cada componente fabricado, primero se realiza la búsqueda de una patente y mediante una asesoría industrial se toma una decisión, seguido de la selección de un esquema básico del proceso de fabricación, una evaluación de las herramientas actuales y futuras de la industria implicada, y una comprensión de la ingeniería en cuanto a qué flujos del proceso pueden soportar grandes volúmenes fabricación en el futuro.

El balance de planta de los componentes de las pilas de combustibles como compresores, tuberías y de suministro de energía se supone, en la mayoría de los casos, que son componentes que se adquieren mientras que los componentes de la pila son en gran medida de fabricación propia, con papel de fibra de carbono y membrana Nafion®, siempre claro, con algunas excepciones. Se supone también una integración vertical para la fabricación de las pilas, es decir, se supone que un fabricante de pilas de combustible fabrica todos los componentes de la pila de forma que esta fabricación está orientada al caso de alto volumen de producción. A menor volumen de producción, alguna compra de los componentes terminados de la pila o parcialmente terminados puede resultar beneficiosa porque en volúmenes muy bajos los costes de inversión para la integración vertical son prohibitivos y la utilización de los equipos es ineficiente. Luego se expresan los costes generales de fabricación como la suma de todos los costes de los módulos o componentes normalizados al volumen de producción global en kW_e . Los costes directos de fabricación son expresados en costes por kW_e de producción y a menudo se expresan en coste por metro cuadrado de material para productos adquiridos en rollos como la GDL y la membrana que recubre el catalizador. Los costes globales incluyen las deducciones por la tasa de descuento, la tasa de inflación, vida útil de la herramienta y costes de energía (por ejemplo, de electricidad y combustible). Los costes directos de fabricación se dan como la suma de la fabricación de los componentes de la pila de combustible y de los componentes del balance de planta. Un margen corporativo complementario incluirá los costes no de fabricación tales como general y administrativo, comercial y marketing, costes de investigación y desarrollo, y el margen de ganancias para determinar el precio final al cliente en la puerta de la fábrica. El precio al cliente una vez instalado el sistema de pila de combustible también deberá tener en cuenta los costes de instalación y cualquier otra tarifa (por ejemplo, permisos, inspecciones, seguros, servicios, contratos, etc.). Los costes de entrega/instalación para estos sistemas se espera que sean muy buenos a nivel local y mediante proyectos específicos. El modelado de costes de ciclo de vida o modelado de la etapa de utilización se define como los costes asociados con la propiedad y la etapa operativa del sistema de pila de combustible cuando está funcionando en campo en la aplicación concreta. Para la mayoría de las aplicaciones de energía estacionarias, la etapa de utilización es la etapa más exigente entre las etapas de un LCIA en términos de energía y costes y tiene el mayor impacto de GEI de entre todas las etapas. Mediante un modelo de evaluación del impacto del ciclo de vida (LCIA) se cuantifican los impactos ambientales y sobre la salud humana y/o los beneficios atribuibles al uso de los sistemas basados en pilas de combustible. La motivación para el desarrollo y la aplicación de este modelo es la necesidad de evaluar el coste de las externalidades ambientales y de salud asociadas con las pilas de combustible. El uso de las pilas de combustible puede imponer impactos

que surjan de la fabricación de las pilas, la extracción de las materias primas para su fabricación, el funcionamiento de la pila de combustible y la producción de energía para su fabricación, transporte, y servicio. La evaluación de ese impacto caracteriza la etapa de utilización del sistema de pila de combustible. El uso de pilas de combustible en el emplazamiento también compensará la producción de electricidad en las regiones donde las pilas de combustible suministran energía. Los sistemas CHP basados en pilas de combustible también pueden compensar los criterios de emisiones contaminantes en el lugar de su instalación debido a la combustión de diversos combustibles para calefacción. Esta compensación o cambio neto en las emisiones pueden tener beneficios para la salud que dependen de las fuentes de electricidad de la región en concreto y los impactos asociados con esa producción de electricidad. Las externalidades a ser valoradas incluyen morbilidad, mortalidad, visibilidad reducida, interrupciones recreativas, daños materiales, daños agrícolas y madereros, y el calentamiento global. Basándose en este enfoque, un sistema de pila de combustible de este tipo desplaza una fracción de la demanda de electricidad que de otra manera se adquiriría de la red, y alguna fracción de la demanda de combustible para calefacción. A partir de ahí, se calculan el combustible desplazado para calefacción y la energía de la red desplazada, y junto con los factores de criterios de emisión de la red, de los combustibles para calefacción y del sistema de pila de combustible, se deriva el cambio neto en las emisiones contaminantes. La evaluación de las externalidades sanitarias y ambientales para la electricidad basada en la red y el consumo de combustible in situ se calculan según los parámetros: factor de emisión marginal en t/MWh (MEF) y el factor de beneficio o abatimiento marginal en $\$/t$ (MBA). Los daños totales o daños por externalidades para cada criterio contaminante de la red eléctrica, del combustible de calefacción in situ del sistema de calefacción convencional y del sistema de pila de combustible son dados por la multiplicación de ambos parámetros. Las valoraciones de las externalidades anteriores pueden interpretarse como un ahorro para la sociedad por cada unidad de energía evitada de cada respectiva fuente (la red, el combustible de calefacción o el sistema de pila de combustible). La valoración de las externalidades netas (o ahorros) mediante la utilización del sistema de pila de combustible se puede estimar utilizando el cambio neto para cada uno de los criterios contaminantes. Los factores de emisión marginales (MEF) expresan las cantidades evitadas de dióxido de carbono (CO_2 -eq), dióxido de azufre (SO_2) y óxidos de nitrógeno (NO_x), emisiones marginales desplazadas de otras fuentes de generación. El enfoque aquí es utilizar los MEF para los gases de efecto invernadero (GEI) (CO_2 , CH_4 y N_2O), NO_x , y SO_x . Los MEF para emisiones directas de material particulado (PM_{10} y $PM_{2.5}$) no se incluyen ya que la porción dominante de PM de la generación de electricidad proviene de las reacciones de los SO_x y NO_x en la atmósfera. El beneficio de reducir las emisiones a través de la adopción de sistemas basados en pilas de combustible se puede trasladar a una valoración dineraria o sea en costes, mediante factores de conversión que expresan el beneficio marginal de la reducción. Estos factores estiman el daño que una unidad del contaminante emitido causará si se libera en una ubicación, explicando así su nombre alternativo como factores de daño. Este análisis puede ser muy exhaustivo y caro en términos de tiempo porque todos estos factores se pueden determinar y analizar para un país, región o incluso de forma local. Un sistema CHP de pila de combustible normalmente aumenta el coste de la electricidad pero proporciona algunos ahorros al compensar los requisitos de energía para calefacción. El coste de la electricidad de la celda de combustible en este caso se considera el coste nivelado de electricidad ($LCOE$) o el coste nivelado en $\$/kWh$ para el sistema de pila de combustible teniendo en cuenta cuenta los costes de capital, de operación y mantenimiento, de combustible y costes de reemplazo (inversor, reemplazo de la pila, etc.). Además de los ahorros por el combustible de calefacción que afectan al coste nivelado de electricidad del sistema de la pila de combustible $LCOE_{FC}$, los créditos de carbono de los ahorros netos de CO_2 -eq del

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

sistema y las externalidades netas ambiental y basadas en la salud evitadas son créditos al coste de electricidad del sistema de pila de combustible. La cantidad resultante es el coste de la electricidad con los créditos o ahorros del costo total de propiedad (TCO). Esto permite comparar el coste de la electricidad de las pilas de combustible con créditos de TCO con el coste de referencia de la electricidad proveniente de la red (\$/kWh). En el caso de un sistema basado en electricidad el coste de electricidad se calcula mediante (297):

$$\begin{aligned} & \text{Coste de la electricidad} \left(\frac{\$}{kWh} \right) \\ = & \frac{\text{Coste energía anual} + \text{cargos de demanda anuales} + \text{otros cargos}}{\text{Consumo total de electricidad (kWh)}} \end{aligned} \quad (297)$$

donde el coste de energía anual (consumo facturado por kWh), y los cargos de demanda anuales son cargos incurridos basados en cargas pico en kW por mes y cualquier otros cargos anuales en que se incurran, aplicando las tarifas legales. Cualquier coste de combustible en el sitio para la calefacción de edificios, como calderas, calentadores de agua u hornos deben contabilizarse por separado. En comparación, el sistema CHP de pila de combustible tiene los siguientes costes (ecuación 298):

$$\begin{aligned} & \text{Coste de la electricidad} \left(\frac{\$}{kWh} \right) \\ = & f * \text{Coste de electricidad}(FC) + (1 - f) \\ & * \text{Coste de electricidad a partir de la red} \end{aligned} \quad (298)$$

donde el coste de la electricidad consiste en el coste nivelado de la electricidad proporcionada por el sistema de pila de combustible ($LCOE_{FC}$) multiplicado por la fracción f del consumo de electricidad proporcionado por la pila de combustible y cualquier coste de electricidad que se adquiera de la red si la electricidad proporcionada por la pila de combustible no es suficiente para cubrir toda la demanda de electricidad.

$$\begin{aligned} & \text{Coste de electricidad por FC} \left(\frac{\$}{kWh} \right) = LCOE_{FC} \\ = & \frac{\text{Coste instalación} * CRF + \text{Mantenimiento anual} + \text{Costes combustible anual}}{\text{Electricidad total proporcionada por la FC [kWh]}} \end{aligned} \quad (299)$$

$$\begin{aligned} & \text{Coste de la electricidad de la red} \left(\frac{\$}{kWh} \right) \\ = & \frac{\text{Coste energía anual} + \text{cargos de demanda anuales} + \text{otros cargos}}{(\text{Consumo total de electricidad} - \text{Electricidad proporcionada por la FC})[kWh]} \end{aligned} \quad (300)$$

siendo,

$$CRF = \text{Factor de recuperación de capital} = \left[\frac{i(i+1)^n}{(i+1)^n - 1} \right] \quad (301)$$

Los costes nivelados de electricidad con los créditos TCO son definidos por:

$$\begin{aligned} & LCOE \text{ con créditos TCO} \\ = & f * LCOE_{FC} \text{ con créditos TCO} + (1 - f) \\ & * \text{Coste de electricidad a partir de la red} \end{aligned} \quad (302)$$

donde

$$LCOE_{FC} \text{ con créditos TCO} = LCOE_{FC} - \text{créditos TCO} \quad (303)$$

siendo

$$\text{Créditos TCO} \left(\frac{\$}{\text{kWh}} \right) = \frac{(\text{Ahorros combustible} + \text{Ahorros por CO}_2 + \text{Ahorros por la salud y el medioambiente})_{\text{anuales}}}{\text{Electricidad proporcionada por la FC (kWh)}} \quad (304)$$

En esta definición del coste nivelado de la electricidad incluye todos los combustibles adquiridos para la operación del sistema de pila de combustible, pero ninguno de los combustibles adquiridos para calefacción que aumenta la utilización del calor residual del sistema de pila de combustible. También se pueden analizar los beneficios de la salud y el medio ambiente de la energía solar y eólica donde la electricidad renovable desplaza a la electricidad de la red. Se esperan que estos beneficios de las externalidades de la cogeneración con sistemas basados en pilas de combustible disminuyan a medida que la electricidad aportada a la red se vuelva más limpia, Asumiendo que estos sistemas continúen siendo alimentados por gas natural existirán localizaciones donde los costes nivelados con créditos TCO sean más altos que el coste de la electricidad de la red y otras localizaciones donde sea menor. En general, este tipo de análisis de cuantificación del coste total de propiedad es importante para identificar las oportunidades clave para la reducción los costes directos, valorar plenamente los costes y beneficios de los sistemas basados en pilas de combustible en aplicaciones estacionarias, y para proporcionar un contexto más completo para decisiones políticas futuras. Mediante posibles trabajos futuros el análisis y modelado de TCO debería explorar y proporcionar un mayor grado de resolución temporal de los factores de emisión marginal para el sistema eléctrico y una mayor resolución temporal y espacial de los factores de beneficio marginal de la red eléctrica. El modelado futuro debería intentar incorporar la naturaleza dinámica de la cartera de la red eléctrica y los precios proyectados del combustible, además de incorporar precios futuros proyectados de equipos o tasas de aprendizaje en la estimación de los beneficios futuros de estos sistemas basados en pilas de combustible. Desde el punto de vista de las políticas, el conocimiento de los costes de TCO que tienen créditos apreciables en ciertas regiones de un país es un importante resultado que sugiere políticas regionales específicas e incentivos que puedan ser apropiados. Una cuestión política clave es cómo introducir económicamente estas externalidades, de forma que se pueda analizar dónde ofrecer incentivos a lo largo de la cadena de suministro y la mejor forma de diseñar políticas para diversos grupos de interés [5].

4.5. Aspectos medioambientales de los procesos de producción de hidrógeno y de los sistemas de pilas de combustible.

Existe un amplio abanico de métodos de producción de hidrógeno, desde sistemas basados en combustibles fósiles como el reformado con vapor del gas natural a sistemas basados en energías renovables como la electrólisis del agua basada en la energía eólica. También existen sistemas avanzados basados en la energía nuclear, sin embargo a día de hoy casi todo el hidrógeno se produce por medio de combustibles fósiles. Se espera que un futuro próximo la producción de hidrógeno también se destine a un uso energético, mediante aplicaciones como las pilas de combustible en los vehículos. Las pilas de combustible y las tecnologías de hidrógeno se encuentran entre las tecnologías clave en los que Europa tendrá que confiar para avanzar hacia una reducción de emisiones de carbono y hacia la economía circular. La evaluación de las ventajas energéticas y medioambientales reales de utilizar las pilas de combustible deben incluir un análisis de los impactos energéticos y ambientales durante el ciclo de vida de estos sistemas. De hecho, incluso si las pilas de combustible tienen un impacto bajo durante la etapa de operación y pueden operar con hidrógeno producido por energías renovables no pueden considerarse totalmente limpias. Al incluir el ciclo de vida completo en el análisis se pueden evaluar los impactos ocultos de las pilas de combustible. Un método bien

establecido y estandarizado para cumplir con esta tarea es la evaluación del ciclo de vida, que considera el impacto ambiental de los bienes y servicios teniendo en cuenta el consumo de energía primario renovable y no renovable, los recursos y uso de materiales y las emisiones durante el ciclo de vida completo.

Los sistemas de pilas de combustible son plantas de energía complejas que involucran tanto tecnologías innovadoras como conocidas que utilizan una variedad de materiales y componentes que al final de su vida útil deben ser adecuadamente gestionados. La eficiencia de una pila de combustible puede llegar al 60% en la conversión de energía eléctrica y al 85% en términos de eficiencia mediante cogeneración de energía eléctrica y térmica, con una reducción de más del 90% en la emisión de contaminantes respecto a los generadores eléctricos convencionales. Usando hidrógeno puro como combustible, la única salida de las pilas de combustible al medio ambiente es agua; esto significa que se evitan los efectos de la liberación de partículas, sustancias tóxicas, o gases que contribuyen al efecto invernadero. Sin embargo, las pilas de combustible se alimentan no solo de hidrógeno puro; además pueden ser alimentadas directamente por metano (SOFC) o alcoholes ligeros (PEMFC y SOFC). La composición de los gases de escape de un sistema de pila de combustible está compuesto por dióxido de carbono (CO_2), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO_x). A la inversa de otras tecnologías de cogeneración, la materia particulada (PM), los óxidos de azufre (SO_x) y los compuestos orgánicos volátiles (COV) no están presentes.

La metodología para la realización de un análisis o evaluación del ciclo de vida (LCA) está regulada por los estándares internacionales de la ISO serie 14040 (ISO 14040, 2006; ISO 14044, 2018). Sin embargo, al realizar una LCA, se dejan diferentes opciones metodológicas a los analistas. Esta consideración se aplica a todos los productos en general, pero también se refiere a las aplicaciones o sistemas basados en pilas de combustible. Los estudios de LCA aplicados a SOFC y PEMFC se caracterizan por diferentes supuestos metodológicos, con respecto a los límites del sistema, la unidad funcional (FU) y el software utilizado para realizar la LCA. Además, se basan en diferentes inventarios de datos (es decir, datos primarios frente a datos secundarios) y categorías y métodos de evaluación de impacto ambiental, y modelan de manera diferente las tecnologías en diferentes lugares. Por tanto, el rango de variación de los resultados es muy grande y una comparación directa es bastante difícil. Por lo tanto, deben adoptarse reglas de cálculo comunes y armonizadas para asegurar la comparación entre diferentes estudios. En este contexto, una orientación técnica detallada sobre cómo realizar el análisis del ciclo de vida (de acuerdo con las normas ISO 14040 y 14044) para pilas de combustible y tecnologías de producción de hidrógeno es la FC-HyGuide. Se basa en el sistema Internacional de datos de ciclo de vida de referencia, coordinado por el Joint Research Centre-Institute for Environment and Sustainability (JRC-IES), a través de la Plataforma Europea sobre LCA. El FC-HyGuide consta de dos partes: la primera proporciona información general en el documento, explicando su propósito y estructura. También se proporciona una descripción general de la LCA para presentar brevemente la metodología a los usuarios. La segunda parte proporciona una guía detallada sobre cómo realizar una LCA para tecnologías de producción de hidrógeno y pilas de combustible. Los aspectos metodológicos incluyen la definición de la FU, la selección de límites del sistema, la asignación de reglas y la selección de indicadores de impacto. Se explican con referencia a los sistemas tecnológicos en estudio. Un conjunto específico de reglas sobre la información y los temas que deben ser considerados y reportados en un estudio LCA se describen en paralelo a los aspectos metodológicos. El documento guía se completa con cinco anexos: el Anexo I proporciona un estudio de LCA con plantillas de informes, el Anexo II muestra los campos de metadocumentación para el formato ILCD para ser rellenado dentro de los conjuntos de datos, el Anexo III proporciona una plantilla de recopilación de datos, el anexo IV incluye una plantilla de

informe de revisión, y el Anexo V ofrece ejemplos de estudios de casos sobre pilas de combustible y producción de hidrógeno que ayuda a los usuarios en la aplicación del documento guía. En un LCA, se describe el ciclo de vida completo del producto en cuestión. Esta descripción incluye la extracción de recursos, la producción de materiales y recursos intermedios, el ensamblaje del producto a partir de los materiales, el uso del producto y el final de la vida del producto (figura 147). La compilación de todos los procesos relevantes (conectados por materiales y flujos de energía) a lo largo del ciclo de vida del producto y los procesos relevantes de otros productos contribuyentes se denomina sistema producto. El propósito de construir el sistema del producto es identificar el beneficio previsto del producto que se entregará. La realización de una LCA se divide en varias etapas. La mayoría de ellas se realizan de forma secuencial, pero hay también partes que son iterativas donde las etapas anteriores deben reconsiderarse. Estos pasos son:

- Definición de objetivos. Durante esta etapa se definen el propósito del análisis y los métodos para el impacto medioambiental del ciclo de vida ambiental en el proceso de toma de decisiones.
- Definición del alcance. Se describe el sistema investigado y las bases para la comparación (unidad funcional), así como también se definen los límites del sistema concernientes al marco temporal y la región.

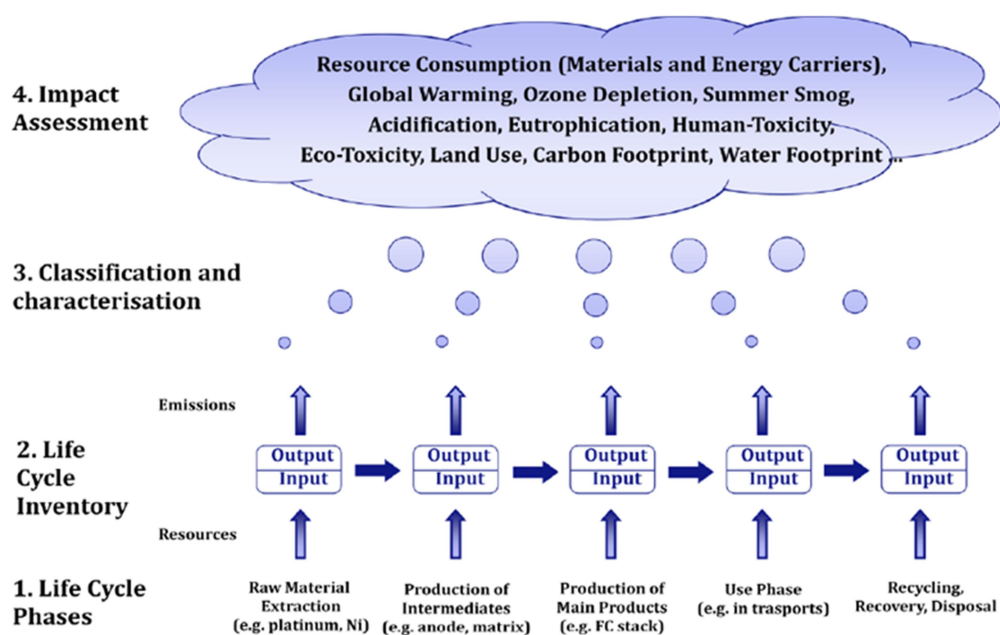


Figura 147 – Resumen de la metodología LCA [13].

- Análisis de inventario. Se concibe un modelo del sistema de producto para representar la interacción del sistema de producto con el medio ambiente. El modelo se programa comúnmente en una herramienta software para LCA y cubre cada etapa del ciclo de vida desde la extracción de la materia prima hasta el final de la vida útil del producto en una serie de etapas interconectadas llamadas procesos. La interacción con el medio ambiente se representa como flujos elementales que atraviesan el límite del sistema, como serían los recursos tomados de la naturaleza e introducidos en el sistema de producto o emisiones derivadas de procesos de conversión de combustión, físicos, térmicos o químicos que se evacúan al medio ambiente. Los flujos elementales que componen la interacción de un sistema de

producto con el medio ambiente son compilados. Esta compilación es denominada inventario del ciclo de vida (LCI). Hasta este punto, la atención se ha centrado en el sistema de producto.

- Evaluación del impacto. La gran cantidad de recursos y emisiones que componen el LCI se traduce en un grupo de categorías de impacto ambiental en la etapa de Evaluación de Impacto del Ciclo de Vida (LCIA). Cada flujo del LCI se agrupa en una o más categorías. Dentro de cada categoría, los flujos se agregan utilizando factores de equivalencia llamados factores de caracterización. Estos factores se basan en las propiedades físicas y químicas del impacto que causan las sustancias, así como sobre el destino de los flujos una vez que abandonan el sistema producto hacia el medio ambiente. El valor agregado se denomina impacto potencial y se suele dar en *kg* equivalentes de una determinada sustancia de referencia para la respectiva categoría. Por ejemplo, la unidad del impacto potencial de calentamiento global (GWP) es *kg* de dióxido de carbono equivalente (*kg CO₂ – eq.*). El metano (*CH₄*) tiene un impacto en el calentamiento global 25 veces mayor que el dióxido de carbono (*CO₂*) en un lapso de 100 años sobre los impactos de los gases de efecto invernadero, por lo que se caracteriza con un factor de 25 cuando se agrega al GWP.
- Interpretación. Se incluyen conclusiones y recomendaciones sólidas relacionadas con el objetivo y el alcance del estudio desarrollado en la última etapa. Los resultados de las otras etapas se consideran colectivamente y son analizados en términos de la exactitud lograda y la integridad y precisión de los datos y los supuestos que se utilizaron.

Agrupación y ponderación, es decir, agregación de todos los impactos ambientales en un solo valor medioambiental para saber qué opción es la mejor cuando se comparan sistemas de productos es a menudo utilizado. Sin embargo, es importante señalar que la agregación de las categorías de impacto requiere de decisiones normativas. La ISO 14044 especifica que se debe reconocer que no existe una base científica para reducir los resultados del LCA a una sola puntuación o número global. La agrupación y la ponderación se basan en evaluaciones subjetivas en lugar de hallazgos científicos y, por lo tanto, generalmente no se recomiendan y se prohíben para las comparaciones. Al comparar, se debe utilizar un conjunto completo de indicadores, no se permite utilizar la huella de carbono solo para comparar. La mayoría de los informes cubren múltiples categorías de impacto, que permiten compensaciones entre diferentes impactos ambientales. La Evaluación del impacto del ciclo de vida (LCIA) tiene como objetivo comprender y evaluar la magnitud e importancia de los impactos ambientales potenciales. Aquí las entradas y salidas de flujos elementales que se han recopilado y reportado en el inventario del ciclo de vida (LCI) se traduce en resultados de indicadores de impacto relacionados con la salud humana, el medio ambiente y el agotamiento de los recursos. Los resultados de la LCIA no deben interpretarse como un predicción de efectos ambientales reales, sino más bien como indicadores de potenciales impactos ambientalmente relevantes. La etapa de evaluación de impacto consta de requisitos obligatorios (clasificación y caracterización) y de procesos opcionales (normalización, agrupación y ponderación). El paso de la ponderación se basa en opciones de valor y no tiene una base científica. Así, para garantizar una evaluación del impacto libre de opciones de valor y suposiciones, en aplicaciones de pilas de combustible los resultados no normalizados y no ponderados tienen que ser mostrados para ser reconocidos y considerados. Desde el punto de vista práctico, la fase de evaluación de impacto no involucra el LCA de forma directa, pero sí indirectamente, ya que los evaluadores eligen las categorías de impacto y los métodos LCIA a aplicar. Una categoría de impacto se define como una clase que representa cuestiones ambientales de interés para qué los resultados del análisis del inventario del ciclo de vida pueden asignarse. Esta definición

significa que varias emisiones se asignan a una categoría de impacto como potencial del calentamiento global. Al referirse a las categorías de impacto, debe aclararse si las categorías de punto medio o final están siendo utilizadas (figura 148).

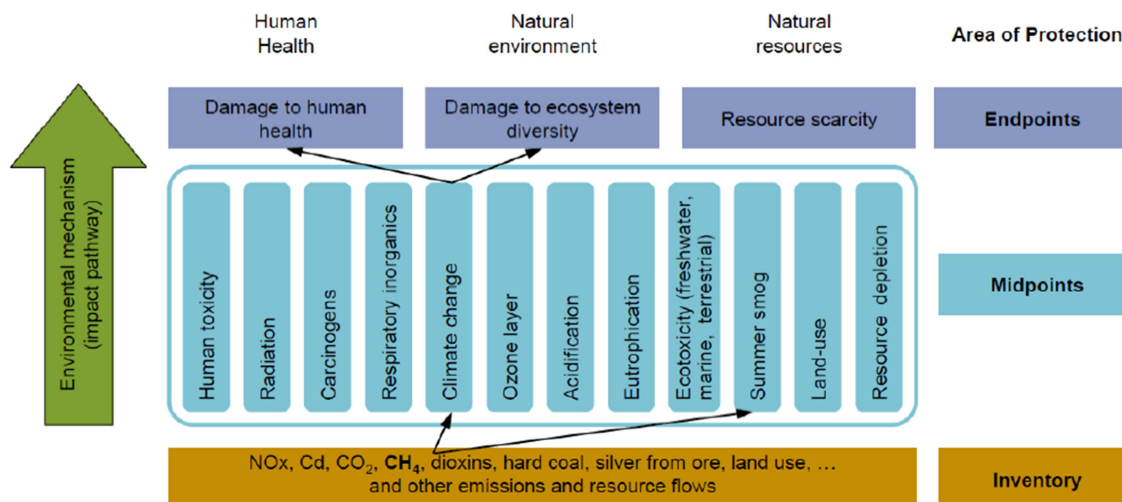


Figura 148 – Esquema de las etapas para el inventario de las categorías de punto final [14].

Las categorías en el nivel medio requieren modelar el impacto usando un indicador ubicado a lo largo de la vía de impacto, pero no al final. Los ejemplos incluyen potencial del calentamiento global (GWP), potencial de acidificación (AP), potencial de eutrofización (EP), potencial fotoquímico de creación de ozono (POCP), toxicidad humana, inorgánicos respiratorios, radiación ionizante, toxicidad ecológica, uso de la tierra, huella hídrica, y agotamiento de recursos. Los puntos finales de la categoría se definen como un atributo o aspecto del medio ambiente natural, salud, o recursos, identificando un problema ambiental que sea motivo de preocupación. Las categorías a nivel de punto final requieren un modelado hasta el impacto en las entidades descritas por el área de protección, es decir, sobre la salud humana, sobre el medio ambiente y los recursos naturales. Este modelo extenso permite luego la comparación cruzada de diferentes categorías de impacto dentro del área de protección sobre una base de ciencias naturales o sociales, y posiblemente teniendo en cuenta todas las diferencias específicas de la sustancia. Las categorías de los puntos finales se entienden más fácilmente, porque están más cerca de lo que en última instancia, es importante para la sociedad. Las principales incertidumbres se asocian con la modelización del camino del impacto desde el punto medio al punto final, sin embargo, representan un inconveniente que debe ser considerado. Por el contrario, las categorías de punto medio están en consonancia con la política actual sobre el medioambiente y se puede modelar con bastante precisión. Además, los puntos medios permiten la identificación de la contribución de diferentes procesos, ya que el resultado no es completamente agregado. En general, las categorías de evaluación de impacto deben elegirse utilizando una metodología, junto con los conocimientos científicos y los objetivos generales de la política europea en nuestro caso. Las prioridades dentro de este programa medioambiental europeo son:

- Cambio climático.
- Naturaleza y biodiversidad.
- Medio ambiente, salud y calidad de vida.

- Recursos naturales y desechos.

Al describir el cambio climático, el GWP es una categoría de impacto aceptado en general y globalmente. Para considerar el efecto variable de los gases de efecto invernadero, se elige un horizonte temporal de 100 años, también conocido como "GWP100". En el caso de una pila PEMFC, las principales contribuciones a esta categoría son hechas por el electrodo de difusión de gas, que también contribuye a la acidificación, y por las placas, que contribuyen también a los recursos energéticos. En el caso de una MCFC, una contribución significativa a esta categoría la realiza el ánodo, que es responsable también de los impactos relevantes en términos de acidificación y eutrofización. En cuanto a la prioridad de la naturaleza y la biodiversidad, la protección del medio ambiente de contaminantes nocivos es el objetivo principal. Las categorías de impacto AP y EP son las más relevantes en este contexto. Los contaminantes clave en estas categorías de impacto son los SO_x y NO_x que han sido en el pasado, y en muchos casos todavía son, las principales fuentes de daño a bosques y suelos. La protección de la salud humana y la mejora de la calidad de vida se encuentran entre las otras medidas abordadas controlando los niveles de ozono a nivel del suelo. La categoría de impacto POCP aborda el problema de la formación de smog en verano, especialmente en zonas urbanas densamente pobladas. El agotamiento abiótico incluye recursos naturales (incluidos los recursos energéticos) como el mineral de hierro y petróleo crudo que se considera no vivo. Esta categoría es relevante para una pila de combustible ya que usa materiales de alto valor (por ejemplo, las MCFC usan materiales como aluminio, níquel, cromo y litio para electrodos, acero inoxidable para las placas bipolares y carcasas), desde ambos puntos de vista ambiental y económico. El uso de vectores de energía secundarios, como la electricidad, debe documentarse por separado. Además de la energía primaria, se recomienda abordar otros recursos como el uso de la tierra también. El uso de la tierra es una categoría de impacto en desarrollo en este momento que puede ser abordada cuando esté disponible. Probablemente comprenderá varios indicadores que engloban las implicaciones de diferentes tipos de uso de la tierra. La biodiversidad es también uno de los principales temas desde el punto de vista de las políticas. La biodiversidad no es calculada como tal, pero está representada por esas categorías intermedias, que afectan a la biodiversidad negativamente, predominantemente la ecotoxicidad, el potencial de acidificación, el potencial de eutrofización, el potencial de calentamiento global, el potencial de agotamiento del ozono y el uso de la tierra. La metodología para abordar directamente la diversidad biológica también se recomienda utilizarla para estudios de LCA sobre pilas de combustible.

Dentro del alcance del estudio LCA, se definen los métodos LCIA que se aplicarán. Existen diferentes métodos de evaluación del ciclo de vida que son de orientación al punto medio o de punto final. Estos incluyen CML, ReCiPe, LIME e IMPACT 2002+. Para garantizar la comparabilidad entre los estudios de LCA sobre sistemas de producción de hidrógeno, es necesario definir un método de evaluación de impacto para las categorías de impacto seleccionadas. FC-HyGuide recomienda que se aplique el último desarrollo del método de CML de punto medio. Las categorías de impacto (es decir, categorías de punto medio) que FC-HyGuide recomienda que se utilicen se muestran en la tabla 9. Las categorías de impacto recomendadas por FC-HyGuide difieren ligeramente para los sistemas de producción de hidrógeno y los sistemas de pilas de combustible. En la tabla 9, las categorías de impacto en negrita deberían aparecer en la LCIA, según FC-Hyguide.

Los resultados para cada categoría de impacto deben representarse utilizando las siguientes unidades (en el caso de los sistemas de producción de hidrógeno y de acuerdo con la FC-Hyguide. No hay información correspondiente en la guía LCA de sistemas de pilas de combustible).

- GWP por MJ_{H_2} ($XX kg_{CO_2-eq} / MJ_{H_2}$ a YY bar, ZZ °C)
- AP por MJ_{H_2} ($XX kg_{SO_2-eq} / MJ_{H_2}$ a YY bar, ZZ °C)
- EP por MJ_{H_2} ($XX kg_{PO_4-e} / MJ_{H_2}$ a YY bar, ZZ °C)
- POCP por MJ_{H_2} ($XX kg_{C_2H_4-eq} / MJ_{H_2}$ a YY bar, ZZ °C)
- NR PED por MJ_{H_2} ($XX MJ PED / MJ_{H_2}$ a YY bar, ZZ °C)
- R PED por MJ_{H_2} ($XX MJ PED / MJ_{H_2}$ a YY bar, ZZ °C)

Tabla 9 – Categorías de impactos recomendadas en FC-HyGuide.

Sistemas de producción de hidrógeno	Sistemas de pilas de combustible
Potencial de calentamiento global (GWP)	Potencial de calentamiento global (GWP)
Potencial de acidificación (AP)	Potencial de acidificación (AP)
Potencial de eutrofización (EP)	Potencial de eutrofización (EP)
Potencial de creación de ozono fotoquímico (POCP)	Destrucción abiótica (AD)
Demanda de energía primaria no renovable (NR PED)	Demanda de energía primaria no renovable (NR PED)
Demanda de energía primaria renovable (R PED)	Demanda de energía primaria renovable (R PED)
Potencial de destrucción de ozono (ODP)	Potencial de destrucción de ozono (ODP)
Potencial de toxicidad humana (HTP)	Potencial de toxicidad humana
Inorgánicos respiratorios	Inorgánicos respiratorios
Radiación ionizante	Radiación ionizante
Ecotoxicidad (agua dulce, marina, terrestre)	Ecotoxicidad (agua dulce, marina, terrestre)
Destrucción de recursos	Potencial de creación de ozono fotoquímico (POCP)
Huella hídrica	Ecotoxicidad
Uso del suelo	Uso del suelo

La calidad de los datos determina la calidad de todo el estudio. En general hay dos tipos de datos utilizados en un estudio de LCA. Esos son, por un lado, los datos de inventario primarios para los procesos principales, es decir, datos de entrada y salida de la producción de pilas, o cantidad de energía y materiales. Por otro lado, además de los datos primarios, son necesarios datos secundarios, como el inventario de la electricidad consumida en la producción de un material. La calidad de los datos se refiere a cómo se miden los datos. Se recomienda que se lleve a cabo una medición a largo plazo. Si esto no es posible, se recomienda medir el mismo valor varias veces y preparar un promedio. Si los datos medidos se promedian, debe indicarse con qué frecuencia se midieron y cómo de precisas son las mediciones, lo que significa indicar si todos los valores medidos estaban cerca entre sí o, si no, qué tan amplia es la desviación. Estos aspectos deben ser considerados al planificar la recopilación de datos. Los estudios comparativos tienen como objetivo evaluar la superioridad, inferioridad o igualdad de las alternativas comparadas. En la comparación entre los diferentes tipos de pilas de combustible, algunas limitaciones debido a factores de escala y a diferencias en las condiciones operativas (temperatura, combustible usado, potencia de salida) deben tenerse en cuenta. Por ejemplo, las MCFC se alimentan de metano internamente reformado a hidrógeno, mientras que las PEMFC son alimentados directamente por H_2 de un reformado, aumentando así la dificultad de una comparación directa. Esto requeriría un patrón diferente para el combustible de hidrógeno (sustitución de reformadores por un electrolizador para todos los sistemas investigados) y la consiguiente eliminación de los reformadores del análisis. La revisión crítica se define como un proceso destinado a garantizar la coherencia entre una evaluación del ciclo de vida y los principios y requisitos de las normas internacionales sobre la evaluación del ciclo de vida (ISO). Se recomienda que se lleve a cabo una revisión externa independiente de los estudios. Esto significa que el revisor no está involucrado en el estudio y no es parte de la organización que ha realizado o encargado el estudio. La presentación de informes es la etapa del LCA en el

que los resultados, datos, métodos, supuestos y las limitaciones se informarán de forma completa y precisa sin sesgos. Además, el informe debe presentarse con suficiente detalle para garantizar la reproducibilidad de los resultados y para proporcionar la información requerida a los revisores para juzgar la calidad de los resultados y la idoneidad de las conclusiones y recomendaciones. El informe debe ajustarse según la aplicación prevista y la audiencia del reporte.

Los responsables de la toma de decisiones pueden utilizar el análisis o la evaluación del ciclo de vida para obtener información sólida en la que basar sus decisiones. La fortaleza de la metodología radica en los dos aspectos centrales mencionados anteriormente: pensar en los sistemas de productos y tener en cuenta todas las categorías de impacto relevantes. Esto asegura que los cambios de las cargas ambientales entre las etapas del ciclo de vida (o entre categorías de impactos) se registran y los tomadores de decisiones pueden modificar sus procesos para optimizar los beneficios ambientales generales. La capacidad de evaluación multidimensional del sistema aporta soluciones que son especialmente cruciales cuando se han maximizado las eficiencias tecnológicas particulares y solo se pueden lograr mejoras sustanciales a través de tales soluciones del sistema [13].

Por otra parte, actualmente la mayor parte de la fabricación mundial del hidrógeno se basa en los combustibles fósiles a través del gas natural, del carbón y gases residuales de refinerías químicas, de forma que solamente una muy pequeña parte del hidrógeno se produce a través de la electrólisis del agua. Si se piensa en que la mayoría de la electricidad se genera también mediante los combustibles fósiles se vuelve evidente que entonces éstos son los responsables de cerca del 99% de toda la producción industrial de hidrógeno. El reformado con vapor del metano (SMR) es el proceso industrial más ampliamente usado en la producción de hidrógeno, el cuál produce significativas cantidades de emisiones de CO_2 , en torno a $10 \text{ kg}CO_2/\text{kg } H_2$. El hecho de que la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles esté asociada a la emisión de enormes cantidades de CO_2 puede disminuir el carácter medioambiental del hidrógeno como un combustible ecológicamente limpio. Por eso es importante analizar las opciones existentes y también las emergentes que existen como soluciones para eliminar o disminuir drásticamente la cantidad de emisiones de CO_2 al producir el hidrógeno con combustibles fósiles. Las principales tendencias de una producción de hidrógeno con emisiones de CO_2 de bajas a nulas a partir de combustibles fósiles, principalmente gas natural y carbón serían:

- Integración de sistemas CCUS en las plantas de producción de hidrógeno.
- Producción de hidrógeno libre de CO_2 mediante la disociación de metano.
- La combinación de los procesos de producción de hidrógeno basados en combustibles fósiles con fuentes de energías renovables o nucleares.

El principal objetivo de las tecnologías de captura, uso y almacenamiento de CO_2 es prevenir que este gas entre en la atmósfera mediante su captura, usándolo o almacenándolo en varias fuentes. En la medida en que los combustibles fósiles continúen dominando la economía global, las tecnologías CCUS deben posicionarse como un componente crítico en el ámbito de las opciones de mitigación del carbono. Aunque estas tecnologías se encuentran en un establecimiento y desarrollo crecientes no son aplicadas de forma normalizada en la producción de hidrógeno o en las plantas de generación de energía, mayoritariamente debido a las considerables penalizaciones energéticas en que se incurre al instalarlas y a que están asociadas a grandes inversiones de capital y de costes de operación. Actualmente, todos los proyectos existentes a gran escala de tecnologías CCUS están relacionados con instalaciones de procesamiento del gas o de recuperación mejorada de petróleo (EOR), donde la captura del CO_2 forma parte del

proceso industrial establecido. Tecnológicamente estos sistemas se basan en un complejo conjunto de operaciones englobadas en tres etapas principales: captura del CO_2 , transporte y uso-almacenamiento. Dentro de estas operaciones existen múltiples vías tecnológicas de modo que se aplican unas u otras en función del tipo de combustible, localización geográfica, condiciones climáticas y nivel de desarrollo económico. La figura 149 representa un resumen general de las tecnologías CCUS existentes y emergentes relacionadas con la producción del hidrógeno.

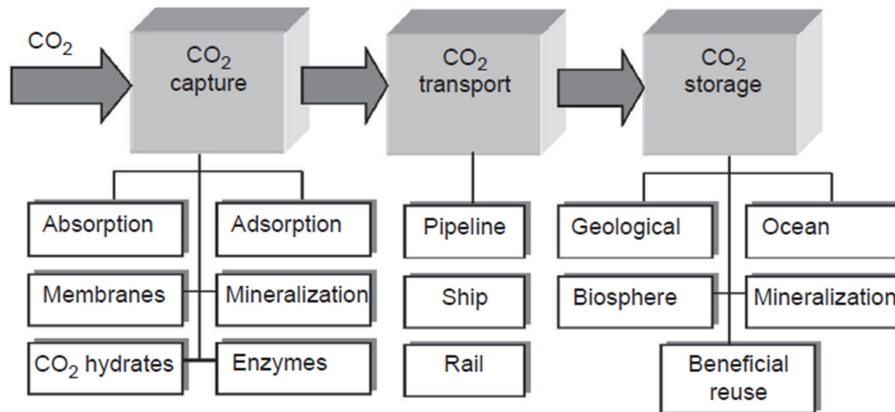


Figura 149 – Resumen de principales tecnologías CCUS [7].

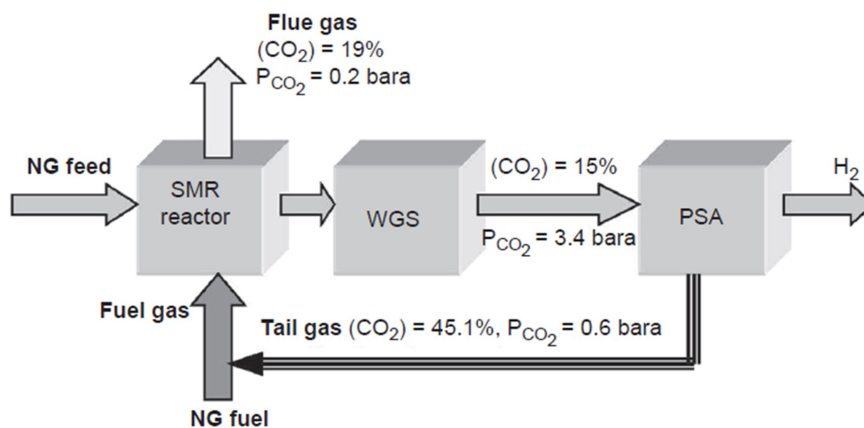


Figura 150 – Diagrama de bloques simplificado de una planta SMR moderna.

Varias décadas atrás en las plantas de reformado con vapor del metano (SMR) el CO_2 era separado del hidrógeno (después del reactor de desplazamiento del CO) usando métodos de absorción química basados en aminas o disolventes de carbonato potásico caliente dando lugar a una corriente de CO_2 puro que se expulsaba a la atmósfera. Las plantas modernas de SMR usan la tecnología de adsorción física, en particular con unidades de adsorción por oscilación de presión (PSA). En la figura 150 se muestra un diagrama de bloques de una planta SMR moderna. En una planta SMR moderna típica, aproximadamente el 60% del CO_2 total producido está contenido en el gas desplazado (es decir, después de una unidad de desplazamiento de agua-gas (WGS)), siendo el 40% restante de CO_2 es el producto de la combustión del gas natural que proporciona el calor al reformador de vapor. Aunque la unidad de PSA produce hidrógeno gas de alta pureza

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

(99,999%) no separa selectivamente el CO_2 de otros gases residuales (CH_4 o CO). Como resultado, el gas de escape (o gas de cola) de la unidad de PSA contiene CO_2 , CH_4 , CO y pequeñas cantidades de H_2 , que se utiliza como combustible en el reactor de reformado con CO_2 se ventila a la atmósfera (como gas de combustión). Prácticamente todo el CO_2 producido en el proceso SMR termina en los gases de combustión del reformador de vapor, es decir, se emiten aproximadamente 9 toneladas de CO_2 por 1 tonelada de hidrógeno producido. En principio, el CO_2 podría capturarse de cualquiera de las tres corrientes que contienen CO_2 , como se muestra en la figura 151. La eficiencia de remoción de CO_2 de las corrientes del proceso SMR en diferentes puntos podría ser hasta del 99% para la ubicación 1 (gas desplazado) y el 90% para las ubicaciones 2 (gas de cola PSA) y 3 (gas de combustión).

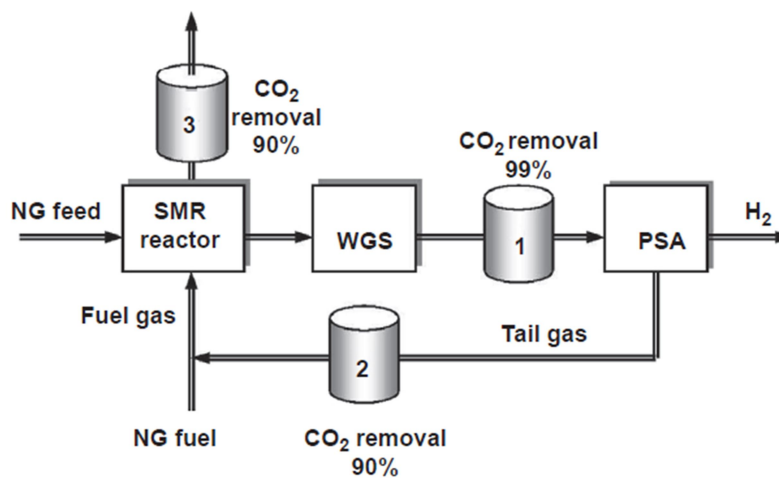


Figura 151 – Opciones de remoción del CO_2 a partir de corrientes de gas dentro de una planta SMR [7].

Como se muestra en la figura 150, la concentración de CO_2 y la presión varían de un lugar a otro en la cadena del proceso SMR; así, se podrían aplicar diferentes tecnologías para la eliminación del CO_2 de estas corrientes. Recientemente, ha habido nuevos desarrollos tecnológicos en el proceso SMR, en los que se modificó una parte posterior al WGS para recuperar tanto H_2 puro como CO_2 al incluir una etapa de eliminación de CO_2 adicional antes de la etapa de separación de H_2 en la etapa de PSA.

Se está trabajando en la modernización de los reformadores de metano con vapor ubicados dentro de algunas refinerías para capturar y secuestrar el CO_2 . La figura 152 representa un diagrama de bloques simplificado de un reformador, que muestra cómo se integrará la nueva instalación de captura de CO_2 dentro de la instalación existente. Este tipo de plantas modernizadas utilizan un sistema patentado de adsorción por oscilación de vacío (VSA) en cada uno de los trenes de SMR existentes. El sistema cíclico VSA es similar al ciclo de PSA en que los recipientes llenos de adsorbente se alimentan con una mezcla de gases a alta presión que da como resultado la adsorción selectiva de los componentes sobre los lechos adsorbentes. El gas de síntesis que contiene dióxido de carbono procedente del reformador de metano a vapor se dirige a la unidad VSA, que se compone de una serie de recipientes llenos de lechos adsorbentes que eliminan selectivamente el CO_2 del gas. La corriente rica en hidrógeno que no se adsorbe por el lecho se envía a una etapa PSA de hidrógeno para su posterior purificación. Cada unidad en el VSA sufre una serie de igualaciones de la presión que dan como resultado un CO_2 extraído por una bomba de vacío (un paso de evacuación). En el siguiente paso de

enjuague, el gas de purga se toma de un lecho de menor presión, se comprime y alimenta a un lecho de mayor presión. La inclusión de los pasos de evacuación y enjuague es fundamental para lograr una alta pureza del CO_2 . El CO_2 crudo se somete a una serie de operaciones de enfriamiento, deshidratación y secado y entra en una tubería de CO_2 a una presión de 135 atm. El CO_2 producido en estas plantas puede destinarse a EOR, y ser transportado a campos petroleros cercanos a través de un sistema de tuberías [7].

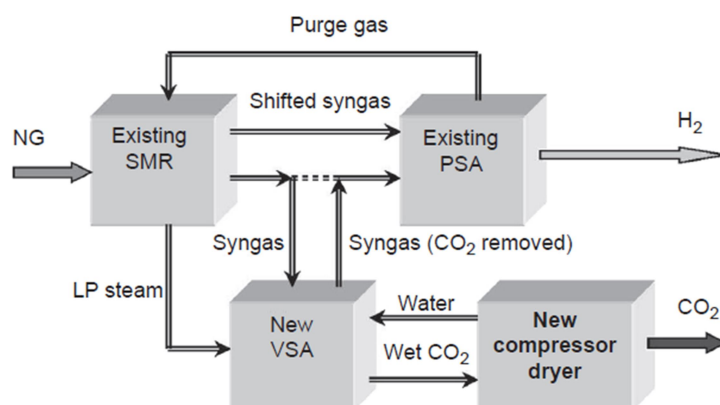


Figura 152 – Diagrama de bloques de planta con captura de CO_2 integrada mediante tecnología VSA [7].

También existen planteamientos como el que se muestra en el esquema de la figura 153 con la inclusión de monoetanolamina (MEA) y unidades de lavado del CO_2 de metildietanolamina (MDEA) a lo largo del sistema PSA. Es claro concluir que la adición de la captura de CO_2 a una planta SMR afecta inevitablemente su eficiencia energética.

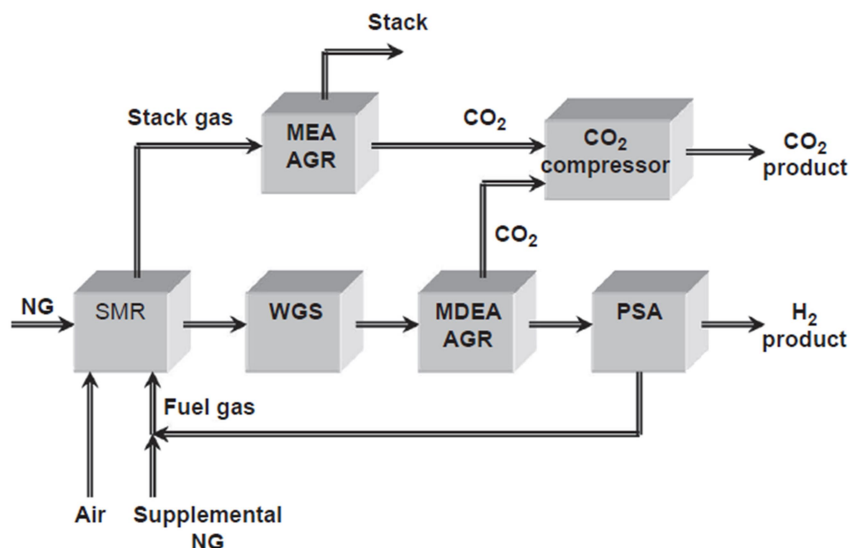


Figura 153 – Diagrama de bloques de planta SMR con captura de CO_2 con absorción química y método PSA.

La producción de hidrógeno a través de la gasificación del carbón es una tecnología bien desarrollada. Actualmente, los procesos de gasificación de carbón comercial a gran escala se centran principalmente en la producción de los siguientes productos químicos:

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

hidrógeno, amoníaco (muchas plantas operan en China), gas natural sintético SNG y combustibles líquidos a través de la síntesis de Fischer-Tropsch. Las plantas de gasificación integrada en ciclo combinado (IGCC) dan como resultado la producción combinada de hidrógeno y electricidad, porque el gas de síntesis producido en el proceso de gasificación del carbón puede utilizarse para producir ambos productos finales. Esta flexibilidad es posible gracias a la reacción WGS que convierte el CO contenido en el gas de síntesis a H_2 y CO_2 . Una planta de gasificación de carbón que produce ambos productos, hidrógeno y electricidad se denomina HYPOGEN. La figura 154 proporciona un diagrama de bloques simplificado de una planta de gasificación de carbón a H_2 con captura de CO_2 .

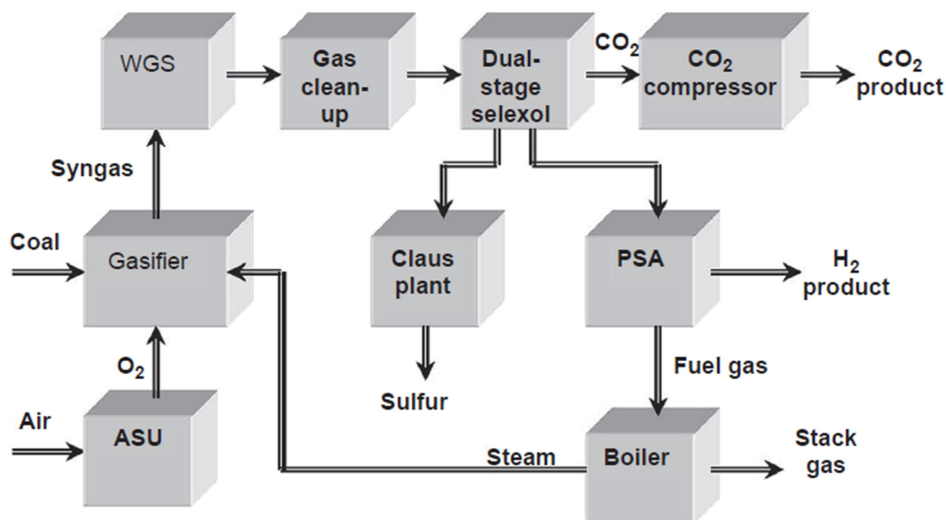


Figura 154 – Diagrama de bloques de un proceso de carbón a hidrógeno con captura de CO_2 [7].

El H_2S y el CO_2 se eliminan del gas de síntesis mediante un proceso físico basado en solventes (Selexol) en la primera y segunda etapas del proceso, respectivamente, convirtiendo el H_2S a azufre (a través del proceso Claus) y siendo el CO_2 secado y comprimido a 150 atm para transporte por tubería y almacenaje subterráneo. En la unidad de PSA, se extrae H_2 de alta pureza (99,999%) del gas de síntesis con desplazamiento del CO , mientras que el gas de purga de la etapa PSA se utiliza como combustible en una turbina de gas para generar electricidad. Muchas plantas se diferencian en el tipo de gasificador. En la figura 154 se plantea variante del sistema con una alimentación del carbón al gasificador en el cual se gasifica mediante oxígeno dando lugar a una mezcla de oxígeno-corriente a gas de síntesis caliente, que después de la eliminación de partículas se somete a una reacción de desplazamiento del CO en reactores tolerantes al azufre para producir una mezcla de $H_2 - CO_2$. Una unidad Selexol de dos etapas se utiliza normalmente para eliminar el CO_2 y el CO_2 del gas de síntesis. El gas que contiene CO_2 se trata en una unidad Claus, donde el H_2S se oxida a azufre elemental. Después de la unidad Selexol, el gas se envía a una etapa PSA para la purificación y suministro de H_2 como producto final. El gas CO_2 se comprime y de esta forma está listo para el transporte por tubería.

La captura de dióxido de carbono es la primera etapa en el proceso de CCUS. En general, la captura del es un proceso costoso y que consume mucha energía; en la mayoría de los casos, la captura de CO_2 (especialmente de corrientes diluidas), purificándolo y comprimiéndolo a un estado que hace que su transporte sea económicamente factible representa la fracción más grande del coste total de la cadena

CCUS. El intenso esfuerzo mundial se centra en mejorar la eficiencia del proceso de captura de CO_2 y en la reducción de su coste. La mayor parte del esfuerzo tiene como objetivo la captura de CO_2 de las plantas de energía alimentadas con carbón porque son las mayores fuentes estacionarias de emisiones de CO_2 . La existencia de las tecnologías de captura de CO_2 también son aplicables a plantas de hidrógeno y otras grandes industrias que son fuentes de emisiones de CO_2 . La búsqueda de materiales de captura de CO_2 más eficientes es de gran interés comercial, y ha sido un foco de intensa investigación y desarrollo (I+D) durante muchas décadas, que se ha intensificado recientemente debido al desarrollo de sistemas comerciales de CCUS. Una gran variedad de materiales son adecuados para la captura de CO_2 : zeolitas, aminas, carbón activado, óxidos de metales alcalinos y alcalinotérreos, líquidos iónicos, membranas poliméricas, polímeros microporosos, sílice mesoporosa modificada con amina, materiales híbridos metalorgánicos (MOF), etc. Las características más importantes que determinan la idoneidad de los materiales de captura de CO_2 son:

- Capacidad de sorción de CO_2 .
- Cinética de sorción/desorción y parámetros operativos (temperatura y presión).
- Interferencia con contaminantes potenciales (por ejemplo, SO_x , NO_x , H_2S).
- Regenerabilidad y estabilidad a largo plazo.
- Viabilidad económica (coste).

La selección de una tecnología particular para la captura de CO_2 está dictada por muchos parámetros, los más importantes son la concentración de CO_2 en la corriente gaseosa, la presión requerida y la presencia de contaminantes. Si la corriente gaseosa tiene una relativa alta concentración de CO_2 como en la corriente de gas de síntesis desplazado después de la etapa WGS o en el gas de cola después de la unidad PSA las mejores opciones existentes y emergentes para la captura del CO_2 son las que se resumen en la figura 155.

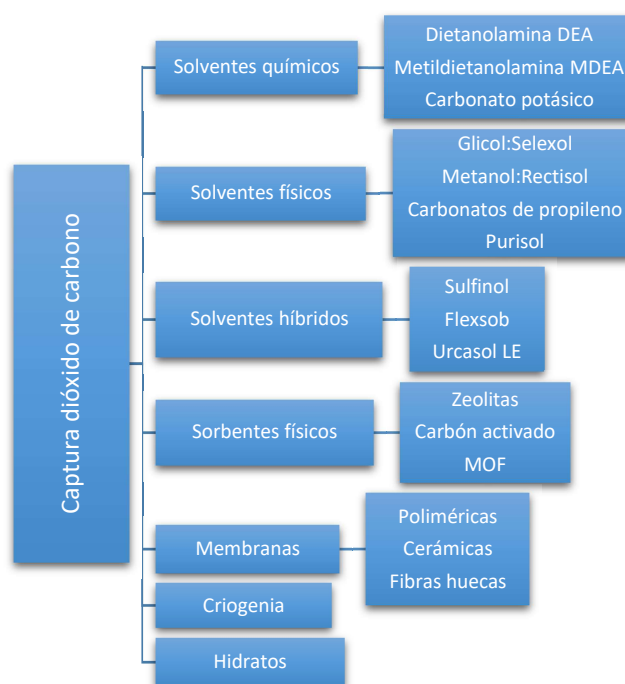


Figura 155 – Tecnologías de captura de CO_2 para corrientes gaseosas ricas.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Las tecnologías comerciales actuales de captura de CO_2 se basan predominantemente en procesos de absorción que utilizan disolventes selectivos capaces de separar y remover más del 90% de CO_2 . La absorción puede ser un proceso puramente físico (disolución de CO_2 en metanol frío), o un proceso químico (reacción de CO_2 con compuestos amina), dependiendo de la naturaleza de la interacción entre el CO_2 y el disolvente. Podemos establecer en la captura del CO_2 los siguientes procesos:

- Absorción química.
- Absorción física, gobernada por la ley de Henry (baja temperatura y alta presión favorece la captura de CO_2). La regeneración de los solventes físicos es menos intensiva energéticamente que la de los solventes químicos.
- Adsorción. Los procesos de adsorción física se basan en la adsorción preferencial selectiva del CO_2 sobre materiales de gran área superficial como las zeolitas, carbón activado. Serían los procesos PSA, VSA, TSA (adsorción por oscilación de la temperatura), ESA (adsorción por oscilación eléctrica).
- Separación de gas mediante membranas.
- Separación criogénica, que está basada en los diferentes puntos de ebullición del CO_2 y los diferentes gases presentes en la corriente gaseosa.

La captura de CO_2 de corrientes con un CO_2 diluido (gases de combustión) es significativamente más desafiante que el de gas de síntesis desplazado, gas de cola y otras corrientes con relativamente alto contenido de CO_2 . Las principales dificultades técnicas se pueden atribuir a la baja concentración de CO_2 en los gases de combustión (3-15% en volumen) y su baja presión (cercana a la atmosférica), resultando en equipos de gran capacidad y sanciones energéticas significativas. Aunque en general, podrían aplicarse muchos de los métodos de captura de CO_2 discutidos en la sección anterior a las corrientes de CO_2 diluido, puede haber algunas limitaciones de viabilidad económica para su aplicación, principalmente debido a las concentraciones de CO_2 sustancialmente más bajas en la corriente gaseosa. Las principales opciones tecnológicas y más preferidas para la captura de CO_2 de corrientes diluidas se describen en la figura 156.

El almacenamiento de dióxido de carbono es la etapa final en el proceso de CCUS. Prácticamente todos los proyectos de almacenamiento de CO_2 existentes se relacionan con la industria de procesamiento de gases y las plantas de energía con carbón. En principio, todas las posibles opciones de almacenamiento de CO_2 podrían aplicarse a las plantas de producción de hidrógeno en particular:

- Almacenamiento geológico.
- Almacenamiento oceánico.
- Secuestro de minerales.
- Almacenamiento biológico.
- Uso industrial de CO_2 .

Una vez que el CO_2 ha sido capturado puede utilizarse como materia prima. No obstante, a día de hoy, el CO_2 capturable rebasa en varios órdenes de magnitud el mercado de usos del CO_2 , por lo que dichos usos se contemplan como una solución complementaria a la del almacenamiento. El dióxido de carbono es un gas industrial con un gran número de aplicaciones entre las que se incluyen la manufactura de productos químicos, su uso en sistemas de refrigeración, sistemas de soldadura, extinción de incendios, industrias alimentaria y papelera, horticultura y muchas otras aplicaciones a pequeña escala. También se emplean grandes cantidades de CO_2 en las explotaciones petrolíferas para aumentar la cantidad de crudo extraído (particularmente en EE.UU.) mediante la técnica EOR. Por otra parte, están surgiendo una serie de novedosas aplicaciones del CO_2 como el empleo de este gas como fuente de carbono en la síntesis

de polímeros y diversos productos químicos. Otra aplicación potencial sería la producción de combustibles basados en carbono (fundamentalmente metanol). De una forma resumida, se trataría de obtener hidrógeno mediante fuentes de energía renovable o nuclear y emplear el CO_2 para conseguir un combustible que se adapte a la situación tecnológico-económica actual y que sirva como puente hacia la denominada economía del hidrógeno.

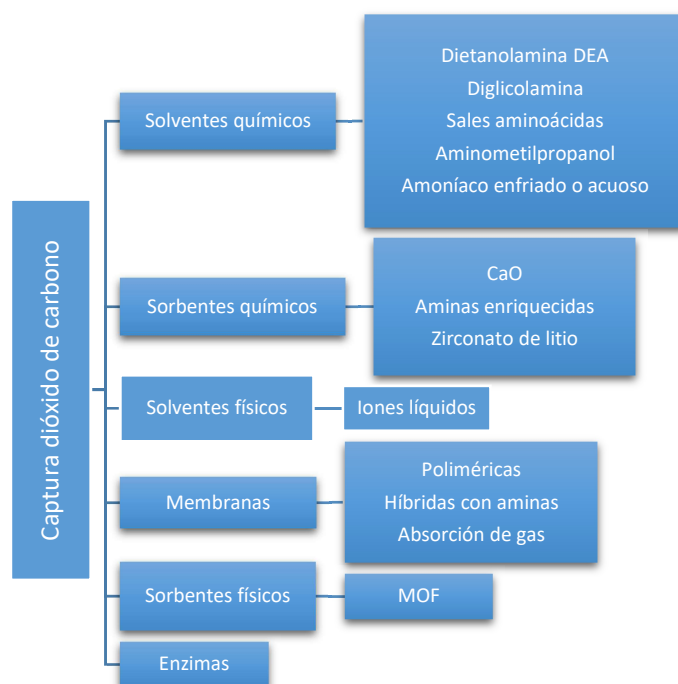
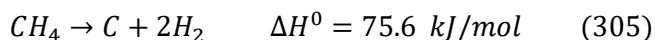


Figura 156 – Tecnologías de captura de CO_2 para corrientes de gas diluidas.

Debido al alto costo de la captura de CO_2 y las incertidumbres ecológicas a largo plazo con respecto al almacenamiento de CO_2 , ha habido propuestas para producir hidrógeno a través de la disociación del metano como alternativa al enfoque SMR-CCUS debido a su potencial para realizarlo completamente sin la producción de CO_2 . Este prometedor enfoque respetuoso con el medio ambiente de la producción de hidrógeno a partir del gas natural GN en contraste con las etapas múltiples del SMR, la descomposición de metano es un proceso simple de un solo etapa (ecuación 305):



En esta reacción moderadamente endotérmica, el requerimiento de energía por mol del hidrógeno producido (37.8 kJ/mol) es sustancialmente menor que el del proceso SMR (63.3 kJ/mol). Ventajosamente, el proceso de descomposición del metano produce un subproducto valioso: carbono limpio que puede comercializarse y utilizarse en una variedad de áreas de aplicación novedosas, o se puede almacenar de forma segura para uso futuro en un mundo con menores limitaciones de carbono (es ambientalmente mucho más seguro almacenar carbono sólido que CO_2 gaseoso o supercrítico). Comercializar el producto de carbono reduciría sustancialmente el coste de producción de hidrógeno por descomposición del metano; en contraste, agregar CCUS al SMR aumentaría significativamente el coste de producción de H_2 . El principal problema con la reacción de descomposición del metano es que, debido a los fuertes enlaces $C-H$ (energía de disociación 436 kJ/mol) y la falta de polaridad, el metano es una de las moléculas

orgánicas más estables. Como consecuencia, llevar a cabo la reacción (305) a una alta velocidad requeriría una entrada de energía en forma de calor de muy alta temperatura ($> 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$), o de una descarga eléctrica (plasma). Las opciones tecnológicas existentes y emergentes para la descomposición del metano en hidrógeno y carbono se resumen en la figura 157.

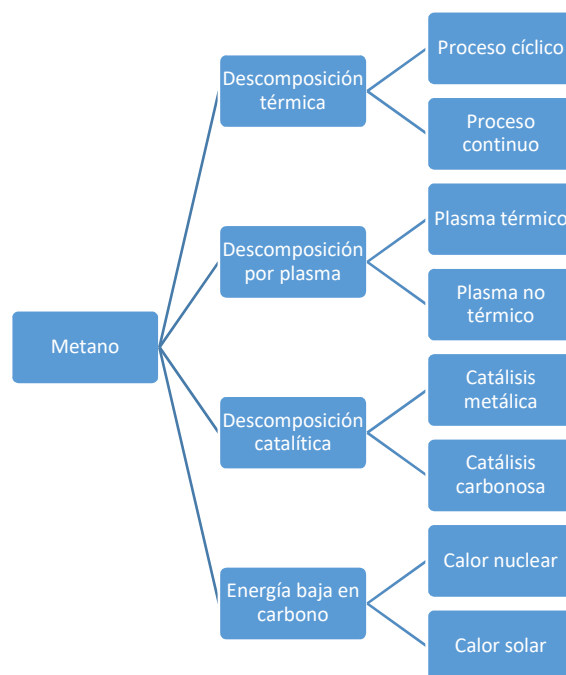


Figura 157 – Opciones tecnológicas para la descomposición termocatalítica del metano.

Debido a la alta endotermicidad del SMR, la gasificación de carbón y otros procesos de producción de hidrógeno a partir de combustibles fósil, parte importante del origen de las emisiones de CO_2 se origina a partir de la combustión de los combustibles, en el caso del SMR una tercera parte del CO_2 producido. Por lo tanto, un esfuerzo de investigación significativo se ha centrado en utilizar fuentes de energía alternativas sin carbono para proporcionar una entrada de energía a estos procesos endotérmicos. Potencialmente, esto podría conducir a una reducción dramática de las emisiones de CO_2 y la conservación del gas natural y otros valiosos recursos fósiles. Desde este punto de vista, el potencial de usar calor nuclear de alta temperatura ha atraído durante mucho tiempo el interés en este campo, de modo que se han planteado proyectos de plantas de reformado de metano con el calor necesario para ello generado por reactores nucleares como en el caso del reactor de alta temperatura refrigerado por gas helio (HTRG). Dicho gas transfiere su calor ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$) al proceso de reformado con vapor del metano a través de intercambiadores de calor a contracorriente enfriándose a cerca de los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Estos sistemas de calentamiento nuclear pueden alcanzar potencialmente una eficiencia del 85%, que supera sustancialmente al del proceso SMR con el convencional aporte de calor (74%). Estos reactores (llamados reactores EVA) se pueden utilizar para producir hidrógeno de gas de síntesis o, junto con un reactor de metanización, para transferir calor para largas distancias (la última opción se denomina sistema ADAM-EVA). El HTRG proporciona vapor y calor de alta temperatura para el SMR. La figura 158 representa un diagrama de bloques de un SMR integrado con un HTRG con captura de CO_2 .

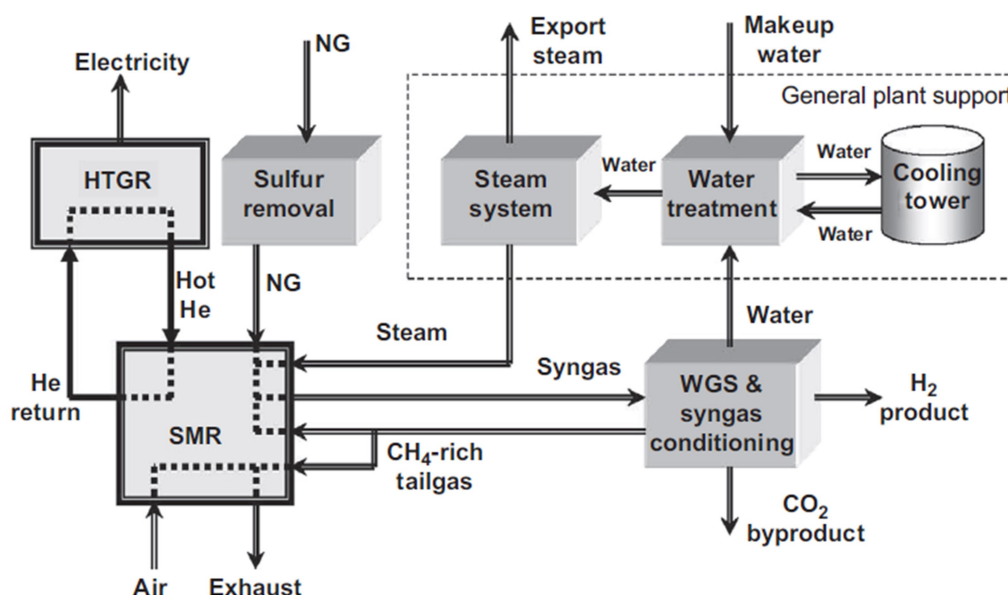


Figura 158 – Diagrama de bloques de una HTGR integrado con SMR con captura de CO_2 [7].

También se han realizado ensayos en los que este calor nuclear se aprovecha en el reformado del metano mediante membranas con la ventaja de que se puede operar a temperaturas más bajas en torno a los $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$ en un SMR convencional), de modo que se puede aprovechar fuentes de calor nuclear de baja temperatura. Como ya hemos comentado también se puede aplicar este calor nuclear para el proceso de descomposición térmica del metano.

Los sistemas de concentración solar pueden proporcionar calor de proceso a una amplia gama de temperaturas dependiendo de la relación de concentración del flujo solar, que está determinada por el tipo de concentrador: sistemas de canal, torre o plato. La aplicación de concentradores solares al proceso SMR ha sido ampliamente estudiado con equipos que utilizan diferentes fuentes de irradiación (hornos solares, concentradores y simuladores), diseños de receptores solares, configuraciones de reactores (por ejemplo, con irradiación directa e indirecta), y catalizadores de reformado. Los reactores solares de irradiación directa tienen la ventaja de proporcionar una radiación eficiente para la transferencia de calor directamente a la zona de reacción y, en algunos casos, estimulan fotoquímicamente la cinética de reacción. Un sistema como el propuesto en la figura 159 muestra un gran potencial para generar hidrógeno y electricidad con una eficiencia energética global neta del 39,2%, y puede lograr una eliminación del CO_2 del 92%. Como en el caso nuclear también puede aprovechar el calor solar para la descomposición térmica del metano.

La fotorreformación de hidrocarburos en hidrógeno y CO_2 es un potencial atractivo enfoque para convertir la energía de fotones solares en energía química de hidrógeno porque se puede realizar en condiciones cercanas a las ambientales, evitando así costosos sistemas de concentración solar. Debido a que los hidrocarburos absorben la irradiación en una región vacía de ultravioleta (UV) (que no están presentes en el espectro solar), producción de hidrógeno por fotólisis solar directa de hidrocarburos no es factible. El uso de fotocatalizadores permite la conversión de hidrocarburos en H_2 bajo exposición a la irradiación casi ultravioleta (longitudes de onda de $300\text{--}380\text{ nm}$) que están presentes en el espectro solar (aproximadamente 4-5% del espectro total) [7].

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

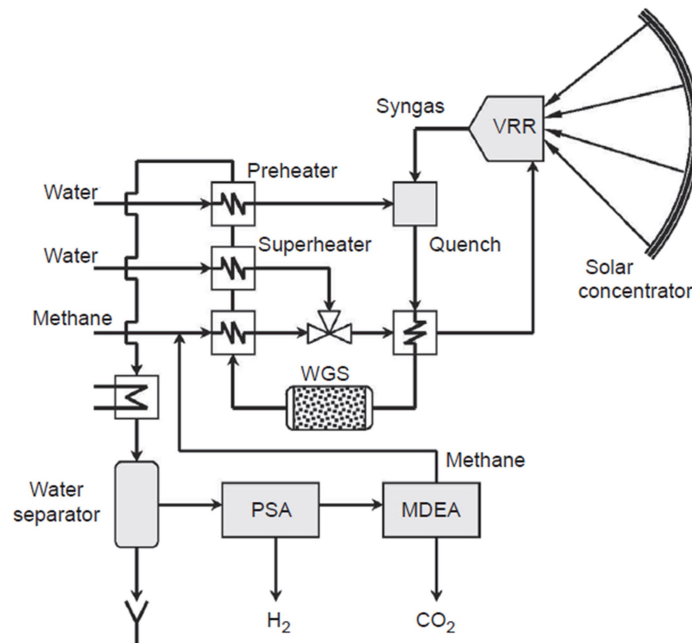


Figura 159 – Proceso de reformado de metano basado en energía solar [7].

La eficiencia ecológica considera las emisiones de combustible y electricidad utilizados en un sistema dado, permitiendo la cuantificación de su nivel de contaminación. Va de 0 a 1, un valor de 0 significa un 100% de impacto ambiental, lo que indica una contaminación muy fuerte por parte del sistema, y 1 significa 0% de impacto ambiental, es decir, un sistema no contaminante. Un método importante para cuantificar el impacto ambiental de las emisiones relacionadas con el calentamiento global es el cálculo del dióxido de carbono equivalente de una mezcla de gases y partículas emitidos. Estimar el potencial de una mezcla de gases y partículas para contribuir al calentamiento global, se puede calcular el CO_{2e} de estos gases. El concepto de dióxido de carbono equivalente CO_{2e} se basa en la máxima concentración permitida de CO_2 en la atmósfera. El CO_{2e} es la masa de gas CO_2 que tendría un efecto de calentamiento equivalente en la Tierra como mezcla de diferentes gases. El CO_{2e} nos ayuda a cuantificar y comparar el efecto de calentamiento de diferentes tipos y cantidades de emisiones, este coeficiente cuya unidad es en kg de emisiones por kg de combustible $kgCO_{2e}/kg_{combustible}$, y una ecuación (306) para medir el CO_{2e} de gases durante un período de 100 años es:

$$CO_{2e} = m_{CO_2} + 23m_{CH_4} + 296m_{N_2O} + \alpha(m_{OM,2.5} + m_{BC,2.5}) - \beta(m_{SULF,2.5} + m_{NIT,2.5} + 0.40m_{SO_x} + 0.10m_{NO_x} + 0.05m_{VOC}) \quad (306)$$

donde m es la masa de cada especie emitida, con, por ejemplo. El coeficiente α puede oscilar entre 95 y 191. El coeficiente β puede oscilar entre 19 y 39. En la fórmula, los gases o partículas con efecto de calentamiento van precedidos de un signo más y los que tienen un efecto de enfriamiento van precedidos de un signo menos. Los coeficientes de las diferentes masas (23, 296, α y β , respectivamente) representan el potencial de calentamiento (GWP) de cada una de las especies durante un período de 100 años. El GWP es un índice para estimar la contribución relativa al calentamiento global de una unidad de masa de un gas de efecto invernadero o partícula emitida en comparación con la emisión de una unidad de masa de CO_2 . Un GWP de 23 para el CH_4 indica que es 23 veces más eficiente para absorber la radiación que el CO_2 . El GWP para H_2 no se incluye en la ecuación anterior porque los investigadores del clima aún están determinando su

valor. La ecuación de CO_{2e} anterior (306) es solo una estimación del potencial de calentamiento global de algunos de los gases y partículas importantes y debe actualizarse periódicamente con nuevos hallazgos de investigación climática. Se pueden obtener resultados precisos que los derivados utilizando la ecuación anterior mediante el uso de modelos informáticos de la atmósfera a escala mundial.

Otra ecuación (307) propuesta para el cálculo del CO_{2e} es:

$$CO_{2e} = CO_2 + 80(SO_2) + 50(NO_x) + 67(MP) \quad (307)$$

Para cuantificar el impacto ambiental, Cardu y Baica (1999) propusieron un indicador, definido como la relación entre el dióxido de carbono equivalente del combustible y la energía contenida en el combustible utilizado (Q_i). Este indicador se denominó indicador de la contaminación, representado por Πg , como la ecuación (308):

$$\Pi g = \frac{CO_{2e}}{Q_i} \quad (308)$$

donde,

Q_i , es el poder calorífico inferior del combustible (PCI) en MJ/kg .

Πg , es el indicador de la contaminación en (kg/MJ) .

Considerando la hipótesis de que el mejor combustible es el que tiene el menor valor del indicador de la contaminación, se propuso un valor del indicador más complejo y adimensional que expresa el impacto ecológico de los gases nocivos que se liberan a la atmósfera y producidos por una central eléctrica. El indicador propuesto se denomina como eficiencia ecológica (ε), que viene dada por la ecuación (309):

$$\varepsilon = \left[\frac{0.204 \cdot \eta_{sistema} \cdot \ln(135 - \Pi g)}{\Pi g + \eta_{sistema}} \right]^{0.5} \quad (309)$$

En el caso de los procesos de producción de hidrógeno, no se puede utilizar la misma ecuación (309), por lo que la ecuación de eficiencia ecológica definida por Cardu y Baica tuvo que ser adaptada. Para procesos de electrólisis que no utilizan energía de combustibles, sino electricidad proveniente de plantas de energía eólica, fotovoltaica e hidroeléctrica, se consideró el indicador de la contaminación dado por el GWP (potencial de calentamiento global). Se utiliza en el LCA que cuantifica el impacto ambiental del desarrollo e implementación de una tecnología, y la unidad de dicho indicador es $kgCO_{2e}/kWh$. Este indicador se adapta para la producción de hidrógeno y su unidad pasó a denominarse kg de emisión por kg de producción de hidrógeno ($kgCO_{2e}/kg_{H_2}$). La ecuación (310) de eficiencia ecológica adaptada que se puede utilizar para los procesos de producción de hidrógeno está dada por:

$$\varepsilon = \left[\frac{0.25 \cdot \eta_{sistema} \cdot \ln(51 - indicador)}{indicador + \eta_{sistema}} \right]^{0.023} \quad (310)$$

donde,

indicador, es el indicador de la contaminación debida al sistema en $kgCO_{2e}/kg_{H_2}$.

$\eta_{sistema}$, es la eficiencia termodinámica del proceso en %.

Un aspecto que ha recibido escasa atención es la intensidad de uso del agua de la economía del hidrógeno, de forma que en los numerosos estudios que se han realizado no se menciona el impacto de la economía del hidrógeno en los recursos de agua. Aunque se espera que la producción distribuida a través del SMR y de la electrólisis

dominarán el mercado de suministro de hidrógeno durante los próximos 30 años, no está claro qué parte de la producción de hidrógeno será mediante SMR y cual de la electrólisis. Además, debido a que el agua se utiliza directamente como materia prima o gas de proceso para cualquiera de estas vías, su uso generalizado plantea la cuestión de cuánta agua se podría necesitar para llevar a cabo una economía de hidrógeno. Además del uso directo del agua como materia prima, los electrolizadores necesitan refrigerarse de modo que en esta tecnología también necesita un aporte indirecto de agua para este fin. Sin embargo, debido a que la electricidad para la electrólisis durante esta transición es probable que se extraiga de la red eléctrica, dependerá de alguna forma de la energía termoeléctrica, y por lo tanto utilizará indirectamente grandes cantidades de agua para la refrigeración termoeléctrica. Tanto el uso indirecto de agua de refrigeración para la generación de energía como el uso directo del agua como materia prima tienen impactos relevantes que los planificadores de los recursos hídricos deben tener en cuenta. El agua que se utilice como materia prima debe ser pura necesitando por tanto de una destilación, mientras que el agua de refrigeración puede ser agua dulce o salina y por tanto no necesita de su purificación. De forma general para cuantificar la cantidad de agua que se necesita se debe de partir de la estimación de la cantidad de hidrógeno necesario para el establecimiento de la economía de hidrógeno. Para el sector del transporte se podría establecer el agua necesaria en base a la demanda de combustibles líquidos actual teniendo en cuenta las necesidades actuales de agua que tiene la producción de estos combustibles y la relación de densidad volumétrica de energía entre el hidrógeno y estos combustibles, pero teniendo también en cuenta que este hidrógeno que se va produciendo va sustituyendo progresivamente de forma gradual a esos combustibles líquidos. En general, esta cantidad no va a ser muy diferente de los requisitos de agua para refinar el petróleo, que utiliza entre 3 y 6 litros de agua por litro de gasolina producida, por lo que las diferencias en los impactos por el uso directo del agua serían mínimos al sustituir el hidrógeno por los combustibles líquidos tradicionales. La verdadera diferencia en los impactos debidos de la producción de hidrógeno sobre el agua se encuentra en los usos indirectos de la misma sobre todo como líquido refrigerante. Se necesitará de energía eléctrica para la destilación y el transporte del agua a las localizaciones de los electrolizadores, pero comparado con este requerimiento energético la propia electrólisis es mucho más intensiva en energía. Para condiciones ideales, la entrada de electricidad requerida para disociar el agua en hidrógeno y oxígeno es igual al poder calorífico superior (PCS) del hidrógeno, que es de $39,4 \text{ kWh kg}^{-1}$ (kilovatios hora por kilogramo de hidrógeno que se produce), que es cientos de veces más intensivo en energía que mover y tratar el agua de la alimentación electrolítica. Sin embargo, los electrolizadores prácticos no son ideales. Los sistemas actuales tienen aproximadamente un 60-70% de eficiencia, con un objetivo futuro de un 75% de eficiencia, con un 80% o 90% de eficiencia que algún día podría ser posible. El uso indirecto de agua que es necesario para las plantas energía depende del tipo de fuente de energía, la energía termoeléctrica utiliza agua como refrigerante, mientras que las fuentes de energía renovables como la eólica, solar e hidroeléctrica no utilizan agua como refrigerante. Aunque la energía hidroeléctrica no utiliza agua de refrigeración, tiene un alto consumo de agua a través de la alta tasa de evaporación en los embalses. Por tanto este uso indirecto del agua va a depender del mix energético de generación de cada país o región.

5. RESULTADOS.

5.1. Eficiencia energética, económica y medioambiental de los procesos de producción de hidrógeno.

Una forma de evaluar las eficiencias aproximadas de algunos métodos de producción de hidrógeno es mediante la aplicación de las metodologías planteadas anteriormente. Utilizando por tanto el diagrama de proceso planteado en la figura 141, aplicamos la metodología explicada al proceso de reformado con vapor del etanol, donde se utilizan residuos de biomasa como combustible para alimentar al generador de vapor y se consume etanol en la reacción de reformado con vapor. En la tabla 10, se dan las reacciones estequiométricas del proceso de reformado con vapor, donde ambos ocurren en los reactores 1 y 2 y, posteriormente, la de la reacción general, con las respectivas eficiencias de las reacciones de acuerdo con el catalizador elegido para cada reactor. Para calcular la eficiencia del proceso de reformado con vapor, los PCI que se utilizaron de los reactivos y productos, se muestran en la tabla 11. El caudal másico de los reactivos y productos del proceso reformado con vapor se calcularon a partir de la estequiometría y de la eficiencia de la ecuación de reformado con vapor general (tabla 11) para producir $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (0.0899 kg/h) de hidrógeno, como se muestra en la tabla 12. Para calcular el caudal de los residuos de biomasa quemados en el generador de vapor, se utiliza la ecuación (310).

Tabla 10 - Ecuaciones estequiométricas del reformado con vapor del etanol.

Tipo	Reacción estequiométrica	Eficiencia de la reacción (%)
SMR (reactor 1)	$C_2H_6O + H_2O \rightarrow 2CO + 4H_2$	97.62
Reactor 2 desplazamiento	$2CO + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_2$	93
SMR general	$C_2H_6O + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$	90.78

Tabla 11 - Poder calorífico inferior de cada componente del reformado con vapor del etanol.

Fórmula	PCI (kJ/kg)
C_2H_6O	28.3
Residuos de biomasa	7320
H_2	119950

Tabla 12 – Valores de caudal másico calculados a partir del reformador de etanol.

Fórmula	\dot{m} (kg/h)
C_2H_6O	0.3795

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

H_2	0.0899
CO_2	0.6592

$$\eta_{generador} = \frac{\dot{m}_{vapor} \cdot \Delta h_{vapor}}{\dot{m}_{combustible} \cdot PCI_{combustible}} \quad (310)$$

La eficiencia de un generador de vapor se considera aproximadamente del 85%. Considerando el vapor a una temperatura de 400 °C y la relación molar de vapor/etanol como 5, la eficiencia termodinámica del proceso de reformado con vapor de etanol se calcula a partir de la ecuación (311), obteniendo para la misma un valor del 73%.

$$\eta_{reformado} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{comb,gen} \cdot PCI_{comb,gen} + \dot{m}_{reformado} \cdot PCI_{reformado}} \quad (311)$$

Si lo aplicamos al proceso de reformado con vapor de gas natural, de manera que utilizo gas natural como combustible, tanto para quemarse en el generador de vapor como para consumirse en la reacción del reformador de vapor. Para el reformado con vapor del gas natural (GN), se considera 90% de metano y 10% de etano. La tabla 13 presenta las reacciones estequiométricas que ocurren en los reactores 1 (reformador) y 2 (reactor de desplazamiento), y la reacción general con las respectivas eficiencias de las reacciones, de acuerdo con el catalizador elegido para cada reactor. Para el cálculo de la eficiencia del reformado con vapor de gas natural se utilizó el PCI de reactivos y productos, como se muestra en la tabla 14. El caudal másico de reactivos y productos del proceso de reformado con vapor se calculó a partir de la estequiometría y la eficiencia de la ecuación general del reformado con vapor (tabla 13) para producir 1 Nm^3/h (0.089 kg/h) de hidrógeno, que son presentados en la tabla 15. Para calcular el caudal de gas natural utilizado en el generador de vapor, se utilizó la ecuación (312).

Tabla 13 – Ecuaciones estequiométricas del reformado con vapor del gas natural.

Tipo	Reacción estequiométrica	Eficiencia de la reacción (%)
SMR de metano + etano (reactor 1)	$0.9CH_4 + 0.1C_2H_6 + 1.1 H_2O \rightarrow 1.1CO + 3.3H_2$	85
Reactor 2 desplazamiento	$1.1CO + 1.1H_2O \rightarrow 1.1CO_2 + 1.1H_2$	93
SMR general	$0.9CH_4 + 0.1C_2H_6 + 2.2 H_2O \rightarrow 1.1CO_2 + 4.3H_2$	79.05

Tabla 14 – Poder calorífico inferior de cada componente del reformado con vapor del gas natural.

Fórmula	PCI (kJ/kg)
C_2H_6	47.443

Gas natural	49685.15
CH_4	49934.28
H_2	119950

Tabla 15 – Caudales máxicos calculados para el reformador de gas natural.

Fórmula	$\dot{m} \text{ (kg/h)}$
C_2H_6	0.0396
H_2	0.0899
Gas natural	0.2300
CH_4	0.1904
CO_2	0.5059

$$\eta_{\text{generador}} = \frac{\dot{m}_{\text{vapor}} \cdot \Delta h_{\text{vapor}}}{\dot{m}_{GN} \cdot PCI_{GN}} \quad (312)$$

donde

$\eta_{\text{generador}}$, es la eficiencia del generador de vapor.

\dot{m} , es el caudal másico en kg/h .

Δh_{vapor} , es la variación de entalpía del vapor en kJ/kg .

PCI , poder calorífico inferior en kJ/kg .

La eficiencia de un generador de vapor siendo alimentado con gas natural se considera del 90%. Considerando el vapor a una temperatura de 800 °C y la relación molar vapor/combustible como 2.5, la eficiencia termodinámica del proceso de reformado con vapor de gas natural se calcula a partir de la ecuación (313), obteniendo un valor para la misma del 71,78%.

$$\eta_{\text{reformado}} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{GN, \text{generador}} \cdot PCI_{GN, \text{generador}} + \dot{m}_{\text{reformado}, GN} \cdot PCI_{\text{reformado}, GN}} \quad (313)$$

Para el reformado con vapor de biogás, si el biogás se utiliza tanto como combustible para el generador de vapor y para ser consumido por la reacción de reformado de vapor, se considera que ocurren dos reacciones simultáneamente en el primer reactor, es decir, el vapor y las reacciones de reformado en seco. La tabla 16 presenta las reacciones estequiométricas que ocurren en los reactores 1 (reformador) y 2 (reactor de desplazamiento) y, posteriormente, la reacción global, con las respectivas eficiencias de las reacciones, según el catalizador elegido para cada reactor. Para calcular la eficiencia

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

del de reformado con vapor, se utiliza el PCI de reactivos y productos, como se muestra en la tabla 17. El caudal másico de reactivos y productos del proceso de reformado con vapor se calcularon a partir de la estequiometría y de la eficiencia de la ecuación global del reformado con vapor para producir $1 \text{ Nm}^3/\text{h}$ (0.089 kg/h) de hidrógeno, que se presentan en la tabla 18. Para calcular el caudal másico del biogás utilizado en el generador de vapor, se utiliza la ecuación (314):

Tabla 16 – Ecuaciones estequiométricas del reformado con vapor del biogás.

Tipo	Reacción estequiométrica	Eficiencia de la reacción (%)
Vapor + reformado en seco (R1)	$\text{CH}_4 + 0.669\text{H}_2\text{O} + 0.331 \text{CO}_2 \rightarrow 1.331\text{C} + 2.669\text{H}_2$	80
Reactor 2 desplazamiento	$1.331\text{CO} + 1.331\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1.331\text{CO}_2 + 1.331\text{H}_2$	93
SMR general	$\text{CH}_4 + 2.2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	74.4

Tabla 17 – Poder calorífico inferior de cada componente en el proceso del reformado con vapor del biogás.

Fórmula	PCI (kJ/kg)
Biogás	33406
CH_4	49934.28
H_2	119950

Tabla 18 – Valores de caudal másico calculados del reformador del biogás.

Fórmula	\dot{m} (kg/h)
C_2H_6	0.0396
H_2	0.0899
CO_{2r}	0.2417
Biogás	0.4723
CH_4	0.2416
CO_{2p}	0.4945

$$\eta_{\text{generador}} = \frac{\dot{m}_{\text{vapor}} \cdot \Delta h_{\text{vapor}}}{\dot{m}_{\text{biogas}} \cdot \text{PCI}_{\text{biogas}}} \quad (314)$$

La eficiencia de un generador de vapor alimentándose con biogás se considera del 90%. Considerando vapor a una temperatura de 700 °C y la relación molar vapor/combustible como 3.04, la eficiencia termodinámica del proceso de reformado con vapor de biogás se calcula a partir de la ecuación (315), obteniendo un valor para la misma del 68%.

$$\eta_{\text{reformado}} = \frac{\dot{m}_{H_2} \cdot PCI_{H_2}}{\dot{m}_{\text{biogas,gen}} \cdot PCI_{\text{biogas,gen}} + \dot{m}_{\text{reformado,biogas}} \cdot PCI_{\text{reformado,biogas}}} \quad (295)$$

En cuanto a la evaluación de la eficiencia de la producción de hidrógeno a partir de la electrólisis, dependiendo de la fuente de donde proviene la electricidad que se usa en el proceso y aplicando la metodología propuesta podemos plantear diferentes escenarios. La eficiencia de los parques eólicos se puede considerar de alrededor del 35% para sistemas a gran escala. Así, al considerar alrededor del 35% de eficiencia de las plantas eólicas, se encuentra que la eficiencia del proceso de producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua utilizando la energía de este tipo de sistemas es del 29,5%.

La eficiencia media de los paneles fotovoltaicos o plantas de generación de energía utilizando dicho dispositivo es bajo, es decir, alrededor del 14%. Así, considerando una eficiencia de las plantas de energía fotovoltaica alrededor del 14%, se encuentra que la eficiencia del proceso de producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua utilizando la energía de este tipo de sistemas es del 11,8%.

La eficiencia de la generación de electricidad en centrales hidroeléctricas ronda el 95%. Por lo tanto, al considerar la eficiencia promedio del 95% de una central hidroeléctrica, se encuentra que la eficiencia del proceso de producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua con electricidad utilizando este tipo de sistemas es del 80%.

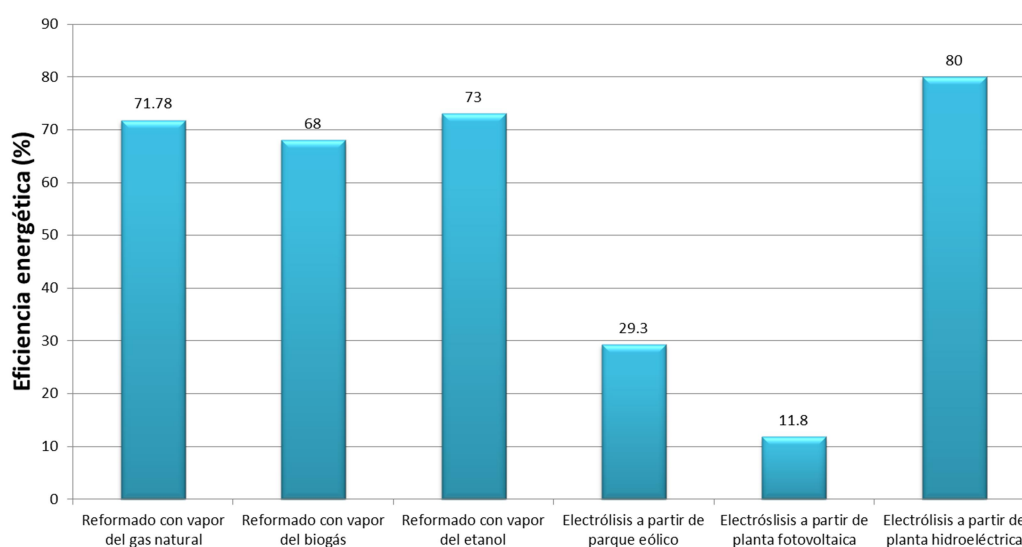


Figura 160 - Comparación de la eficiencia energética de varios procesos de producción del hidrógeno.

Los valores de eficiencia energética del proceso de producción de hidrógeno descritos anteriormente se pueden observar en la figura 160. Según la figura 160, el valor de

eficiencia más alto entre los procesos de producción de hidrógeno son los de los sistemas de reformado con vapor (etanol, gas natural, y biogás) y la electrólisis basada en la electricidad aportada por centrales hidroeléctricas. Los sistemas (fotovoltaicos y eólicos) se ven afectados por las bajas eficiencias de conversión de energía en electricidad. Entre los procesos de reformado con vapor, el que ha obtenido el mayor valor de eficiencia es el reformado con vapor de etanol. Una de las razones por las que el reformado con vapor del etanol es el proceso más eficiente energéticamente se atribuye a sus temperaturas de funcionamiento más bajas (400 °C) cuando se compara con los procesos de reformado con vapor del gas natural (900 °C) y biogás (850 °C). A pesar de que en el reformado con vapor del gas natural se opera en unas condiciones de mayor temperatura que en el reformado con vapor del biogás, al comparar estos dos procesos desde un punto de vista energético, se encuentra que el primero es más eficiente. Este hecho se justifica por la eficiencia de la reacción de reformado con vapor del gas natural (79,05%) que es mayor que la del proceso con biogás (74,4%), debido a la influencia de la cantidad de metano en la composición del gas natural (90%) y biogás (75,7%).

Las eficiencias del SMR están actualmente en el rango del 60 al 80%, y las plantas más grandes son las más eficientes. Se espera que las eficiencias aumenten solo ligeramente en el futuro, pero la brecha entre las eficiencias de las plantas centralizadas y distribuidas debería reducirse. La mayor parte del hidrógeno para aplicaciones industriales se produce actualmente mediante el craqueo de combustibles fósiles. El metano es la materia prima más común, pero también se ha utilizado el carbón. Sería necesario implementar tecnologías CCUS en estas plantas para producir hidrógeno con bajas emisiones de carbono que solo sería económico mediante la producción a gran escala. El reformado de gas natural es actualmente el proceso más eficiente, el más económico, y es ampliamente utilizado para producir hidrógeno, y se ha utilizado a nivel mundial durante muchas décadas en las industrias de refinería de petróleo y fertilizantes. El reformado con vapor es el método estándar, pero el reformado a través de membranas también se ha llevado a cabo en plantas a pequeña escala. El SMR tiene los costes de capital más bajos de las principales tecnologías de producción de hidrógeno. Se han propuesto reformadores compactos a pequeña escala, adecuados para estaciones de servicio como una opción para el desarrollo de una economía basada en el hidrógeno. Aunque esta opción elimina el requisito de una costosa infraestructura de entrega en las primeras etapas de una transición al hidrógeno, los sistemas serían demasiado pequeños para que las tecnologías CCUS se utilizaran de manera tan sustancial, no consiguiendo ahorros en las emisiones de CO_2 . Se espera que las eficiencias aumenten solo ligeramente en el futuro, pero la brecha entre las eficiencias de las plantas centralizadas y distribuidas debería reducirse. Es probable que las plantas basadas en membranas solo aumenten ligeramente las eficiencias de conversión respecto a las actuales. A pesar de la alta eficiencia energética, los costes de la materia prima son el factor económico más importante; además, estos costes aumentarán sustancialmente en el futuro si las emisiones de CO_2 se gravan fuertemente. Las tecnologías CCUS reducirían el impacto de tales impuestos, pero son más costosas de construir y reducirían la eficiencia energética de la planta. La magnitud de la reducción dependería de la energía requerida para capturar, comprimir y transportar el CO_2 al sitio de utilización y de almacenamiento subterráneo.

La gasificación de carbón y biomasa es una tecnología madura pero es menos utilizada que el SMR, a pesar de tener menores costes de materia prima, porque la eficiencia de conversión es menor y los costes de inversión de capital son más altos y más variables. Aunque la eficiencia de conversión de la gasificación de carbón es menor que la del SMR, el diferencial se ha reducido históricamente por los menores precios del carbón. Las eficiencias oscilan entre el 50% y el 80%, lo que podría representar las diferencias tecnológicas y las amplias variaciones en la calidad de los diferentes tipos de

carbón. Cualquier mejora futura en la eficiencia de conversión se reducirá mediante la incorporación de tecnologías CCUS. Debido a que se produce una mayor cantidad de CO_2 por gasificación de carbón que por SMR para cada unidad de hidrógeno producido, se puede esperar una mayor reducción en la eficiencia de conversión al capturar el CO_2 . Por otro lado, la tecnología de membranas podría reducir la pérdida de esa eficiencia debida a la captura de CO_2 . Las plantas de carbón producen emisiones distintas del CO_2 que afectan a la calidad del aire. Los propietarios de las plantas no suelen incurrir en costes de tales externalidades ambientales, pero esto podría cambiar en el futuro, ya sea a través de una legislación que requiera medidas para la reducción o mediante la imposición de impuestos a las emisiones. El petróleo es un bien más valioso que el carbón, particularmente para aplicaciones de transporte, por lo que es poco probable que se utilice para la producción de hidrógeno a menos que el sector del transporte en general migre a la utilización de los combustibles alternativos. Aunque los aceites ligeros se pueden reformar de manera similar al gas natural, los petróleos pesados deben gasificarse para producir hidrógeno.

La biomasa representa el 15% del consumo mundial de energía primaria y es particularmente importante en los países menos desarrollados. En general se tienen tres métodos para producir hidrógeno a partir de biomasa: conversión termoquímica (gasificación o pirólisis), conversión bioquímica/biológica y extracción mecánica. Las tecnologías alimentadas con biomasa se caracterizan principalmente por su diversidad en términos tanto de los tipos de tecnología como de la gama de los diferentes combustibles biomásicos que se utilizan. Los datos de los que se dispone son solo para tecnologías de gasificación ya que los otros métodos aún se encuentran en la etapa de desarrollo de laboratorio. Todas las tecnologías de biomasa adolecen de bajos rendimientos debido al bajo contenido de hidrógeno de la biomasa (aproximadamente 6%) y el 40% de contenido de oxígeno que reduce la energía total disponible; como resultado, no hay una escala industrial completa de cualquier tecnología de biomasa para producir hidrógeno, y los datos de costes y eficiencia energética deben considerarse como poco fiables. Las eficiencias son mayores para los biocombustibles derivados de la biomasa (por ejemplo, bioetanol) que se procesan antes de la planta de producción de hidrógeno; la principal ventaja de tales materias primas sería reducir los costes de transporte de la materia prima hasta la planta de hidrógeno. La producción de biocombustibles ha aumentado sustancialmente en los últimos años, con la pérdida de tierras para la producción de alimentos y las altas emisiones del uso de la tierra que causan controversia. Los costes de capital son similares a los costes de la gasificación del carbón porque los procesos de conversión y los requisitos de la planta son muy similares. El rango de eficiencias de conversión reflejan la gama de materias primas potenciales; es poco probable que la eficiencia de conversión de la madera supere el 50% debido al bajo calor de combustión, mientras que los valores más altos se dan en el reformado con vapor de los biocombustibles. Las eficiencias son artificialmente altas porque no tienen en cuenta la energía que se necesita para producir el biocombustible a partir de la materia prima. Aparte, normalmente los análisis no consideran tecnologías de biomasa con CCUS, a pesar de que tales plantas tienen un ciclo de vida con emisiones negativas. La biomasa con CCUS ha sido identificada como una tecnología clave para la producción de electricidad mediante varios modelos de sistemas energéticos y de producción de hidrógeno a partir de biomasa ofreciendo ventajas similares a las del sistema energético.

La electrólisis es el único método ampliamente utilizado para producir hidrógeno mediante la división de la molécula del agua y tiene la importante ventaja de producir hidrógeno muy puro sin emisiones de CO_2 . El principal inconveniente de este método es el alto coste relativo de la electricidad en relación con otras materias primas. La electrólisis alcalina se ha utilizado para producir hidrógeno desde hace ya muchos años y es la base de la mayoría de los electrolizadores disponibles comercialmente. Se produce

hidrógeno extremadamente puro pero a un coste sustancialmente más alto que el del SMR. Los electrolizadores de membrana de electrolitos poliméricos (PEM) de baja temperatura y los electrolizadores de óxido sólido de alta temperatura (SOEC) se han propuesto como las tecnologías más eficientes y flexibles de cara al futuro. Los electrolizadores PEM son adecuados para la producción de hidrógeno a pequeña escala y cargas variables, como en el caso de la generación de electricidad renovable intermitente, mientras que los SOEC pueden reducir los requisitos de electricidad mediante el uso de calor a alta temperatura en el proceso de división del agua. Los sistemas de electrólisis tienen una amplia gama de costes en inversiones de capital. Un aspecto sorprendente es que varias estimaciones son más altas que los costes promedio de las plantas que ya están en operación, que van desde \$750/kW hasta \$2500/kW. Los costes de los sistemas pequeños son particularmente altos pero se espera que todos los sistemas tengan precios más baratos en el futuro gracias a los avances y el aprendizaje tecnológico. Los electrolizadores del siglo XX lograron eficiencias energéticas en el rango de 58 a 72% y es razonable suponer que los nuevos electrolizadores estarán en el extremo superior de este rango. Se espera lograr eficiencias en el rango del 85 al 95% en el futuro tanto para plantas pequeñas como medianas, particularmente si los electrolizadores PEM y los SOEC pueden desarrollarse con éxito.

La división del agua a alta temperatura podría reducir el coste de producción del hidrógeno a partir del agua. Se han identificado cientos de ciclos químicos de alta temperatura para producir hidrógeno. Los estudios se han concentrado principalmente en dos tecnologías para producir la energía para estos ciclos termoquímicos. Primero, la energía nuclear de alta temperatura, donde los reactores podrían suministrar electricidad y calor residual de alta temperatura a una planta de producción. Segundo, las plantas de energía solar concentrada (CSP) podrían producir tanto electricidad como la temperatura necesaria en una torre central para la producción de hidrógeno. Los costes de producción de hidrógeno a partir de reactores nucleares de cuarta generación están siendo ampliamente revisados, pero todavía son muy inciertos, se espera que estimaciones con una mayor definición podrían estar disponibles en el futuro. Los costes de la CSP son aún menos fiables. La mayoría de los análisis son antiguos y tanto los costes como las eficiencias son inciertos en este momento ya que la tecnología se encuentra en una etapa relativamente temprana de desarrollo. Las eficiencias de conversión estarían fuertemente influenciadas por la ubicación de la planta CSP debido a las variaciones de la radiación solar en todo el planeta.

Dentro de las tecnologías de gasificación de carbón y el SMR con CCUS, la tecnología CCUS solo aumenta ligeramente el coste total. La gasificación del carbón es ligeramente más barata que el SMR, lo que refleja los recientes altos precios del gas natural y las previsiones al alza de los precios del gas natural a largo plazo. Es de destacar que algunas plantas de gasificación de carbón están en construcción en China para suministrar hidrógeno a nuevas plantas industriales. La gasificación de la biomasa es sustancialmente más cara que el SMR y la gasificación del carbón, lo que se refleja en un mayor coste de los productos básicos, y la electrólisis del agua es la tecnología más cara. La electrólisis produce un hidrógeno con mayor pureza que es más valioso como combustible para el transporte, pero no tiene valor adicional como materia prima industrial, por lo que el hidrógeno producido por electrólisis tiene potencialmente un valor más alto que compensaría parcialmente el mayor coste de producción. Las proyecciones de costes que se puedan realizar son inherentemente inciertas. Se espera para el año 2050 una variación de los rangos de los costes para las principales tecnologías, que se esperan que sean sustancialmente mayores para la biomasa y las tecnologías de electrólisis que para la gasificación de carbón y el SMR. Para la electrólisis, la incertidumbre sobre el precio futuro de la electricidad es particularmente importante.

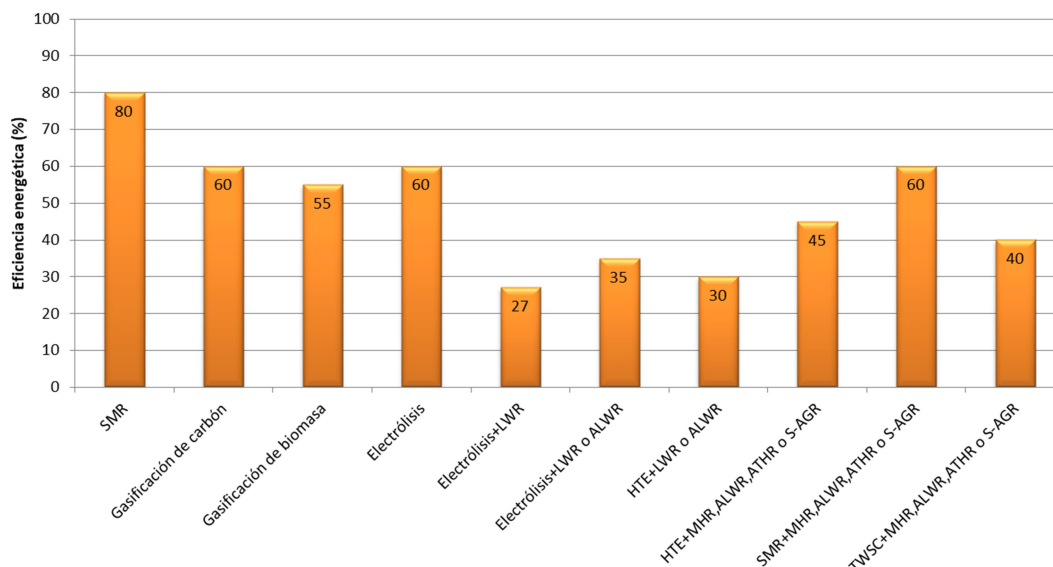


Figura 161 – Resumen de eficiencias energéticas de los principales métodos de producción de hidrógeno.

Un resumen de las eficiencias energéticas de los principales métodos de producción de hidrógeno se presentan en la figura 161. Existe un cruce sustancial entre los rangos de todas las tecnologías, lo que sugiere que la tecnología más económica en el futuro probablemente dependa del éxito de los desarrollos tecnológicos y la evolución de los precios de las materias primas. En un clima de descarbonización, un método para reducir las emisiones de CO_2 es aplicar un impuesto sobre el carbono. Dicho impuesto podría aumentarse en algunos países para reducir suficientemente las emisiones, y de este modo cumplir con los objetivos de reducción de emisiones. En el caso de que así fuera la gasificación continua del carbón se vuelve muy cara y el coste del SMR del gas natural también es mucho más alto. Las tecnologías CCUS de carbón y gas natural también son más caras porque se supone que el sistema CCUS captura solo el 85% de las emisiones de CO_2 , por lo que el impuesto se paga también para el 15% restante que se libera a la atmósfera. Las materias primas de biomasa se suponen que generan un carbono neutral, por lo que los costes de la biomasa no se ven afectados por este impuesto. Incluso cuando se aplicase esta subida del impuesto al carbono, el carbón y el SMR con tecnologías de CCUS siguen siendo los métodos de producción más baratos. Es razonable concluir que la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles de forma continua no es rentable con un nivel de impuestos alto, sin embargo, los rangos en que se mueven las otras tecnologías se superponen fuertemente, por lo que no es posible identificar una tecnología que es claramente más barata que las demás. La tecnología más económica a largo plazo dependerá de si se pueden reducir los costes de capital y operativos mediante tecnologías mejoradas, pero también será sensible a las variaciones de los precios de las materias primas, a la legislación ambiental y a las políticas tributarias de cada país. Estos costes no pueden interpretarse como una proyección del precio futuro del hidrógeno. Los costes variarán según el país, ya que se ven afectados por la legislación ambiental, los impuestos, los precios y otras influencias. No incluyen ni el coste de transporte, presumiblemente utilizando una red de hidroductos, ni los costes de mano de obra de los operadores de las plantas de producción.

La producción de hidrógeno a partir del SMR es una tecnología madura y ampliamente utilizada. La producción de hidrógeno mediante la gasificación del carbón y la electrólisis también está aumentando; la electrólisis en particular atiende mercados como los de vehículos donde se requiere hidrógeno con pocas impurezas. Estas son tecnologías maduras y se espera que tengan un papel importante en el futuro. Todavía existe

incertidumbre sobre los costes futuros de estas tecnologías. Esto es amplificado por las incertidumbres de los precios de las materias primas y por los posibles impactos debido a la legislación y la fiscalidad. La gasificación de biomasa es una posible alternativa con bajas emisiones de carbono a estas tecnologías más maduras. Aunque la economía del uso de biomasa ha sido examinada por varios análisis, en ninguno de ellos se ha planteado la biomasa con CCUS, a pesar de tener el potencial de producir hidrógeno mientras se eliminan simultáneamente grandes cantidades de emisiones de CO_2 a la atmósfera. De manera más general, la CCUS es una tecnología habilitadora clave para la producción de hidrógeno a partir de combustibles carbonosos en un sistema energético bajo en carbono. Aunque la producción incesante de hidrógeno a partir de combustibles fósiles sigue siendo el enfoque más económico en este momento, la imposición de una cantidad sustancial de un impuesto a las emisiones de CO_2 tendería a favorecer en gran medida a las plantas con CCUS o con materias primas no carbonosas. La electrólisis es la más difícil de las tecnologías maduras en relación a predecir sus costes futuros. Los costes de capital y de materias primas son actualmente más altos que para otras tecnologías. Sin embargo, existe mucho más potencial para reducir los costes de la electrólisis mediante la innovación que para las otras tecnologías. También hay mucha más incertidumbre sobre el precio futuro de la electricidad; aunque se espera que aumente a medida que las energías renovables reemplacen a la generación mediante combustibles fósiles, ya hay periodos en algunos países en los que el precio se reduce a cero, ya que la oferta renovable supera la demanda. Se están desarrollando muchas otras tecnologías para producir hidrógeno a partir del agua. Estas se encuentran todavía en una etapa temprana de desarrollo y es difícil producir una estimación de sus costes nivelados en este momento. La realización de evaluaciones económicas y de reducción de costes será un desafío clave para el desarrollo de estas tecnologías en el futuro.

Superar la economía adversa y los posibles impactos ambientales de la producción de hidrógeno a partir de la biomasa es fundamental para alcanzar su comercialización. El objetivo que se proponía para el año 2017 de llegar al coste de 1.10 \$/kg H_2 procedente de la gasificación de biomasa mediante las mejoras tecnológicas no ha sido posible. Sin embargo se han realizado análisis que muestran que para este tipo de plantas este coste de producción se mueve entre el 1.59 \$/kg H_2 y 5.37 \$/kg H_2 , correspondientes a eficiencias energéticas y exergéticas del 55% y 36% respectivamente. También se ha modelizado tecnoeconómicamente este tipo de plantas encontrándose unos costes de entre 12.5 y 42 \$/GJ $_{H_2}$ (donde 1 kg H_2 contiene 0.12 GJ de energía entálpica), utilizando gas natural como materia prima con una eficiencia energética del 80%, y de entre 29 y 61 \$/GJ $_{H_2}$ para la biomasa como materia prima con una eficiencia energética del 60%.

Mediante un análisis de un sistema para la gasificación de la madera para proporcionar el H_2 necesario para mejorar las operaciones en una refinería de aceite de tamaño mediano, y considerando varias opciones de gasificación (flujo arrastrado, FB circulante, lecho doble) que incluye varios pretratamientos posibles como pirólisis y torrefacción para gasificación y de requisitos de postprocesamiento, incluida la captura de CO_2 , se calcularon las emisiones de CO_2 , que luego fueron comparadas con los de las tecnologías convencionales de producción de H_2 por reformado de metano con vapor. Tomado de forma aislada, representando donde la biomasa era ilimitada, la refinería de petróleo modernizada con gasificación de biomasa predecía emisiones significativas de CO_2 evitadas para todas las supuestas tecnologías de gasificación (130 kton de CO_2 evitadas por año, 160 kton si se utilizan tecnología CCUS). Pero cuando tuvieron en cuenta el efecto en un entorno donde la biomasa ya se utilizaba en co-combustión con carbón para la generación de energía, lo que representa un escenario de recursos de biomasa limitado, se observa que todas las opciones de gasificación con o sin captura de CO_2 resultan en más emisiones de CO_2 comparado con el SMR. Las tecnologías

termoquímicas alternativas de obtención de hidrógeno a partir de la biomasa como la gasificación mediante agua supercrítica y reformado en fase acuosa, todavía están en el etapas tempranas de investigación y desarrollo, por lo que hasta la fecha, las investigaciones sobre la economía de los procesos de obtención de hidrógeno industrial a partir de la biomasa al hidrógeno indican que solo en los escenarios más optimistas el coste de la producción de hidrógeno a partir de tecnologías de gasificación de biomasa pueden competir con el del hidrógeno producido mediante el proceso de reformado con vapor de metano.

La energía nuclear se puede utilizar principalmente en la producción de hidrógeno principalmente mediante tres formas:

- Usar la electricidad de la planta nuclear para la electrólisis convencional de agua líquida.
- Utilizando tanto el calor de alta temperatura como la electricidad de la planta para la electrólisis de vapor a alta temperatura o mediante procesos híbridos.
- Aprovechamiento del calor de la planta nuclear para procesos termoquímicos.

La electrólisis del agua, aunque comercialmente es una tecnología probada, puede no presentar un sistema de producción de hidrógeno centralizado eficiente energéticamente para el futuro si solo es compatible con reactores refrigerados por agua ligera. Por otro lado, la electrólisis de vapor a alta temperatura sí conduce a una buena eficiencia energética. El proceso de electrolisis del agua tiene una eficiencia energética de entre el 85-90% pero acoplado con un reactor de agua ligera o un reactor avanzado de agua ligera la nueva eficiencia baja hasta un 27% aproximadamente. Si la electrólisis del agua se acopla con reactores del tipo modular de helio, o avanzados de alta temperatura la eficiencia energética global puede llegar a ser superior al 35%. La electrólisis del agua convencional es un proceso bien probado de obtención de hidrógeno pero con eficiencias energéticas bajas, pero sin emisiones de CO_2 en los procesos planteados. La electrólisis mediante vapor a alta temperatura es un proceso con una eficiencia energética en torno al 90-95% pero como en el caso anterior si se acopla a los reactores comentados anteriormente se tendrían eficiencias en torno al 30% en el primer caso y de incluso mayores del 45% en el segundo caso dependiendo del ciclo de potencia y de la temperatura de operación. Este tipo de procesos tienen unas mayores eficiencias energéticas, al acoplarse a reactores que trabajan en el rango de temperaturas intermedias, se eliminan las emisiones de CO_2 , pero requiere del desarrollo de grandes unidades para el proceso de electrólisis del vapor de agua a alta temperatura. El reformado con vapor del metano que es un proceso de obtención de hidrógeno con una eficiencia energética en torno al 70% también se puede acoplar con los mencionados reactores del segundo tipo, no es viable mediante reactores del primer tipo, dando lugar a eficiencias energéticas superiores al 60% dependiendo de la temperatura de operación. Es también una tecnología bien probada y de este modo se consigue una reducción parcial de las emisiones de CO_2 , aunque es altamente dependiente de los precios del gas natural. La separación termoquímica del agua mediante ciclos termoquímicos tiene unas eficiencias superiores al 40 %, como en el caso anterior sólo es posible el funcionamiento con el segundo tipo de reactores, dando lugar a una eliminación total de las emisiones de CO_2 mediante estos procesos, que sin embargo requieren reactores de alta temperatura, con ciclos agresivos químicamente y que aún requieren de un desarrollo a gran escala.

La viabilidad de la producción de H_2 mediante el uso de energía nuclear implica resolver cuestiones relativas a infraestructuras, procesos y diseño de reactores específicos. El tamaño de las instalaciones convencionales de producción de H_2 que mediante reformado con vapor del gas natural ha crecido en los últimos años. El tamaño de las unidades de producción de H_2 de este tipo es ahora compatible con la escala de

las operaciones nucleares. Igualmente importante, las características de los sistemas actuales de energía nuclear son compatibles con los sistemas globales de H_2 propuestos. En algunas áreas, como la transmisión de H_2 , un sistema nuclear- H_2 ofrece grandes ventajas, ya que minimiza el tamaño de los sistemas de tuberías del H_2 en comparación con los sistemas que producen H_2 utilizando gas natural u otras fuentes de energía lejos de los grandes mercados urbanos. En lo que respecta a los requisitos de producción de hidrógeno, la energía nuclear proporciona una fuente de calor para producir H_2 . Se están realizando múltiples investigaciones de los procesos para producir H_2 a partir del agua y el calor. Si la energía nuclear va a ser utilizada para la producción de H_2 , el reactor nuclear debe entregar el calor en las condiciones que cumplan con los requisitos impuestos por el proceso de producción de H_2 . Hay dos enfoques que se pueden seguir para desarrollar un reactor nuclear para la producción de H_2 : un sistema de reactor existente se puede modificar para cumplir con los requisitos de producción de H_2 , o se debe desarrollar un nuevo sistema de reactor. En la actualidad, solo un sistema de reactor nuclear, el reactor refrigerado por gas (helio), tiene las capacidades de alta temperatura necesarias para proporcionar calor a suficiente temperatura para impulsar un sistema de producción de H_2 . Un enfoque alternativo que se puede plantear en este punto para la producción de hidrógeno basada en energía nuclear es a través de la descomposición termoquímica del agua, utilizando un ciclo de cobre-cloro (Cu-Cl). Este enfoque también puede abordar la preocupación social relacionada con el suministro de agua dulce. Por lo tanto, para evitar causar un problema mientras se resuelve otro, el hidrógeno podría producirse a partir de agua de mar en lugar de limitarse a fuentes de agua dulce mediante el acoplamiento del ciclo Cu-Cl con una planta desaladora para la producción de hidrógeno a partir de energía nuclear y agua de mar. Además, las emisiones de gases de efecto invernadero se mitigan al producirse el hidrógeno a partir de fuentes no fósiles, por lo que se está ayudando a evitar el calentamiento global. Las eficiencias energéticas del ciclo Cu-Cl, la planta desaladora y del sistema en general oscilan en torno al 40-45%, 90-95% y 45-50% respectivamente, y donde la mayor repercusión sobre la eficiencia general del sistema se debe al ciclo termoquímico debido a que la planta desaladora consume mucho menos energía que el ciclo termoquímico. Esta opción también se puede plantear mediante el uso de energía nuclear y la proveniente de fuentes de energía renovables. Debido a que es poco probable que la producción directa de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua pueda comercializarse debido a los altos costes de las infraestructuras involucradas y las bajas eficiencias, y que además la obtención de hidrógeno de la conversión termoquímica requiere de reactores que deben operar a altas temperaturas que no se han desplegado comercialmente todavía, es lógico pensar que un ciclo termoquímico de baja temperatura, como el ciclo Cu-Cl, podría ser una opción importante para la producción de hidrógeno siempre acoplado con fuentes de energía renovables y nucleares. El precio del hidrógeno producido a partir de este tipo de procesos mediante el aporte de energía nuclear varía de \$5.2/kg H_2 a \$3.7/kg H_2 , con una capacidad de producción de hidrógeno sobre 200 t/día, de forma que se espera baje en el futuro en torno a \$4.5 – 3.1/kg H_2 . El precio del hidrógeno producido es menor para mayores capacidades de producción. Estos costes serán seguramente competitivos con la producción de hidrógeno a partir de fuentes fósiles acopladas a tecnologías CCUS. Se pueden utilizar procesos termoquímicos o electrolíticos de alta temperatura para lograr mayores eficiencias generales de producción de hidrógeno. El calor de proceso de alta temperatura requerido puede basarse en energía solar concentrada o en energía nuclear de reactores avanzados de alta temperatura (ATHR). Los reactores nucleares de alta temperatura tienen el potencial de aumentar la eficiencia de la producción de hidrógeno a partir del agua, sin consumo de combustibles fósiles, sin producción de gases de efecto invernadero y ninguna otra forma de contaminación del aire. La división del agua para la producción de hidrógeno se puede

lograr mediante procesos termoquímicos o HTE, utilizando calor de alta temperatura del proceso nuclear. Para lograr eficiencias competitivas, ambos procesos requieren un funcionamiento a alta temperatura ($\sim 850\text{ }^{\circ}\text{C}$). Así, estas tecnologías de producción de hidrógeno están vinculadas al desarrollo de tecnologías avanzadas de reactores nucleares de alta temperatura. La división electrolítica de agua a alta temperatura respaldada por calor de proceso y la electricidad nuclear ofrecen el potencial de producir hidrógeno con una eficiencia térmica global para la producción del hidrógeno del 50% o más. Esta eficiencia es similar a la de los procesos termoquímicos, pero las severas condiciones corrosivas de los procesos termoquímicos están ausentes y el consumo de combustibles fósiles y se evitan las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas con los procesos con hidrocarburos. Además, si se realiza un análisis detallado del ciclo de vida, se puede afirmar que la electrólisis de alta temperatura basada en energía nuclear es muy superior al proceso convencional de reformado con vapor para la producción de hidrógeno con respecto al potencial de acidificación y al calentamiento global.

Al abordar la cuestión de las instalaciones de producción de hidrógeno a gran escala acopladas a plantas de generación de energía, se observa que tal combinación juega a favor de una optimización potencial de costes ya sea en el caso de plantas de energía basadas en combustión (combustibles fósiles+CCUS; biomasa) o plantas de energía nucleares. Una comparación justa entre las tecnologías basadas en energía renovable o nuclear y las tecnologías basadas en combustibles fósiles no se pueden lograr sin considerar la modificación creada al adoptar la CCUS para estas tecnologías. El coste de producción del hidrógeno mediante reformado con vapor de metano (alrededor de $\$1/\text{kg } H_2$) es inmejorable si no se neutraliza el impacto del CO_2 . Cuando se consideran las tecnologías CCUS, todas las tecnologías se vuelven competitivas e implican costos de producción del orden de $\$3 - 5/\text{kg } H_2$. Una forma de lograr costes de producción aún más bajos es combinar varias funcionalidades en la misma planta mediante la integración de diversos procesos como el acoplamiento de la desalinización de agua a una planta que produce tanto H_2 como energía, combinando energía solar y nuclear o energía derivada de la biomasa para producir H_2 y energía simultáneamente, etc. El acoplamiento de funcionalidades generalmente conlleva una reducción de los grados de libertad disponible para un control de operación seguro y confiable. Esto puede ser difícil de manejar a pequeña escala, pero más fácil de manejar a gran escala, especialmente si se introduce un diseño adecuado. Se espera que estas instalaciones de plantas multifuncionales/multiproducto a gran escala serán las primeras en aparecer en el mercado para servir a la futura economía basada en el hidrógeno.

El coste del hidrógeno electrolítico está directamente relacionado con el coste de la electricidad. Mediante el análisis de sistemas a gran escala, incluidos los que utilizan electricidad solar, y dependiendo de la eficiencia de conversión energía renovable-eléctrica, y cuánto dura el sistema, el costo nivelado del hidrógeno oscila entre $\$2.73 - 6.48/\text{kg } H_2$. La mayor incertidumbre en ese análisis es que la previsión de bajada de los costes de la electricidad no se reduzca tanto como a veces se supone. El facilitador principal del uso de la electrólisis del agua para producir hidrógeno es tener un electrolizador robusto, eficiente y de bajo coste que pueda producir a alta presión, ya que una forma eficiente de almacenar hidrógeno en un pequeño volumen sin usar etapas de compresión debería llevar a la necesidad de la electrólisis a alta presión. El principal obstáculo para la eficiencia del electrolizador es el sobrevoltaje de la OER que se produce en el ánodo del electrolizador. Para el uso a gran escala del hidrógeno, tanto la producción de hidrógeno en electrolizadores como su utilización en las pilas de combustible deben mejorarse en gran medida la catálisis de la OER y la ORR en el ánodo del electrolizador y el cátodo de la pila de combustible, respectivamente. Si se pudieran realizar mejoras significativas en estos procesos, el uso de hidrógeno podría

convertirse en una forma eficiente de almacenar energía eléctrica en forma de energía química en el hidrógeno, y generar luego electricidad, según sea necesario, utilizando este hidrógeno en las pilas de combustible. En el estado actual de la técnica, los electrolizadores tienen aproximadamente un 65% de eficiencia y las pilas de combustible tienen aproximadamente un 50% de eficiencia. Por lo tanto, la eficiencia de ida y vuelta en el uso de hidrógeno para el almacenamiento de energía eléctrica es solo del 30% aproximadamente. Actualmente, las baterías de iones de litio tienen eficiencias de ida y vuelta de más del 80%, más del doble que estos sistemas basados en el hidrógeno.

La economía del hidrógeno y la utilización de las pilas de combustible parecen estar más lejos hoy de lo que estaban a principios del siglo XXI, pero es muy probable que a mediados del siglo se produzca un cambio importante en las fuentes y en el almacenamiento de la energía. El pronóstico de la cantidad de energía adicional necesaria y las consecuencias en el medioambiente de obtener esa energía a partir de combustibles fósiles comenzarán a favorecer la instalación de más energías renovables. Estas energías renovables pueden suministrar grandes cantidades necesarias de potencia continua adicional, sin embargo, no pueden suministrar esa potencia de una manera controlada como una planta de energía de combustibles fósiles. Más bien, estas fuentes de energía renovable son intermitentes, por lo que incluso con grandes instalaciones se necesita algún tipo de almacenamiento. Es aquí donde la electrólisis del agua para producir hidrógeno se vuelve atractiva. El hidrógeno puede almacenar energía proveniente de estas fuentes renovables e integrarla a lo largo del tiempo utilizándola en respuesta a las demandas de energía. Dentro de estas fuentes de energía renovable se destaca la energía solar, cuyo objetivo actual es competir en costes con el sistema de combustibles fósiles. Si el coste de la energía fotovoltaica instalada se puede reducir desde un coste actual de aproximadamente \$5 por W instalado a aproximadamente \$1 por W instalado, se prevé que el coste de la electricidad solar alcance los \$0,10/ kWh . Al principio, la red eléctrica puede absorber la energía solar añadida y puede ser utilizada directamente como electricidad. Quizás el primer 20% de energía solar u otras renovables intermitentes se puede agregar directamente a la red sin ningún almacenamiento. En particular, el hecho de que la energía solar se produzca durante el día cuando la demanda eléctrica es mayor es adecuado para usar esta energía solar directamente en la red eléctrica. Sin embargo, en algún momento un sistema de almacenamiento de energía renovable será necesario, y el hidrógeno puede cumplir esa función, siempre que se puedan lograr algunas mejoras en la eficiencia de la electrólisis. De este modo la electrólisis del agua puede ser potencialmente un factor muy importante en el proceso para producir hidrógeno y como portador de energía según nuestras necesidades energéticas vayan aumentando debido a una población en crecimiento con mayores aspiraciones de calidad de vida. Sin embargo, esta transición a una economía del hidrógeno se ve obstaculizada por las ineficiencias tanto en la división del agua en sus elementos como en la utilización del hidrógeno en las pilas de combustible. El mecanismo químico fundamental para las reacciones OER en un electrolizador y ORR en una celda de combustible deben ser bien comprendidas, y es necesario diseñar y desarrollar unos mejores catalizadores. El aparentemente simple proceso de división del agua es muy compleja a nivel molecular. No obstante, el potencial del hidrógeno producido a partir del agua para almacenar grandes cantidades de energías renovables, y el hecho de que el hidrógeno puede producir electricidad, conducirá de forma natural a un mayor uso del hidrógeno como portador de energía en el futuro.

Dado que el objetivo final de la producción de hidrógeno es minimizar la dependencia sobre los combustibles fósiles y las emisiones asociadas de gases de efecto invernadero (GEI), se deben buscar medios eficientes y sin emisiones de carbono para su producción. Los procesos industriales tradicionales para la producción de hidrógeno son procesos termoquímicos, generalmente impulsados por combustibles fósiles. El reemplazo de los

combustibles fósiles con combustibles derivados de la biomasa representa una opción para la reducción del impacto ambiental relacionado con la producción de hidrógeno. Otras opciones para las fuentes de energía (netas) libres de carbono incluyen la energía nuclear y otras fuentes renovables como la energía solar. Algunos procesos de producción de hidrógeno requieren un suministro de calor ($> 400\text{ }^{\circ}\text{C}$), que puede ser generado por la combustión de combustibles fósiles o fuentes de calor alternativas como la energía solar térmica, la combustión de biomasa y la energía nuclear. En general, existen dos opciones básicas para la conversión a hidrógeno:

- conversión de hidrocarburos puros u oxigenados (derivados de fósiles o biomasa) mediante reformado, craqueo, oxidación parcial (POX), gasificación o procesos biológicos;
- división del agua mediante ciclos termoquímicos puros, ciclos termoquímicos híbridos y electrólisis avanzada (es decir, de alta temperatura).

Algunos de los procesos anteriores están lo suficientemente maduros para aplicaciones industriales como el reformado, la gasificación de carbón o la electrólisis alcalina), mientras que otros requieren de más I+D para lograr la comercialización. Se producirán emisiones de CO_2 a través de los gases producto de la combustión cuando para el proceso el calor es suministrado por la combustión de un combustible fósil; alternativamente, cuando el proceso termoquímico se alimenta con una fuente libre de carbono (como la solar o el calor nuclear) se evitan las emisiones de los gases de la combustión a la atmósfera.

El reformado con vapor es el proceso de producción de hidrógeno termoquímico más maduro, con eficiencias térmicas de hasta el 85% en plantas industriales a gran escala. Dado que el proceso utiliza combustibles a base de carbono, las emisiones específicas de CO_2 dependen de la eficiencia térmica del proceso y varían entre los 8.8 y 14.1 $\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{H}_2}$ para eficiencias correspondientes entre el 80-50%. El precio de los combustibles fósiles también afecta significativamente al coste de producción de hidrógeno en un 30-50%. El hidrógeno también se puede producir termoquímicamente por craqueo térmico o plasma del metano o hidrocarburos derivados del petróleo. En este caso, se produce carbono sólido como un subproducto, evitando posibles futuros costes adicionales de la aplicación de tecnologías CCUS. Los procesos de craqueo no son, sin embargo, considerados como competitivos con el reformado con vapor, principalmente debido a su menor eficiencia. Actualmente, los hidrocarburos derivados del petróleo representan la principal fuente termoquímica de hidrógeno que se genera como subproducto de los procesos de deshidrogenación de las refinerías. Los hidrocarburos derivados del petróleo se caracterizan, sin embargo, por relaciones de H/C más bajas, lo que lleva a emisiones de CO_2 específicas más altas con respecto al reformado del metano.

En cuanto a la gasificación de materiales carbonosos, las eficiencias térmicas se encuentran en el rango del 45 al 60%, que se obtienen típicamente en la gasificación del carbón. Por tanto, el proceso conducirá a elevadas emisiones de CO_2 , que suelen estar en el rango de 27 a 36 $\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{kg}_{\text{H}_2}$. Para que se de una amplia explotación mediante tecnologías de gasificación del carbón se requerirá probablemente del desarrollo y aplicación de sistemas adecuados de captura, uso y almacenamiento de CO_2 . Como el carbón es relativamente abundante en comparación con otros combustibles fósiles conduce, a que los costes de la producción del hidrógeno mediante la gasificación de carbón pueda ser competitiva con el reformado con vapor del gas natural.

La eficiencia térmica típica del proceso de gasificación de biomasa se encuentra en el orden del 50%, aunque las emisiones de CO_2 son mínimas si el calor para la gasificación es proporcionado por la propia biomasa. La principal limitación de la gasificación de

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

biomasa es con respecto a la disponibilidad de esta materia prima. Los procesos de conversión de biomasa a hidrógeno requieren de un mayor uso del suelo más que otros procesos, como la producción de hidrógeno a través de energía solar de concentración CSP o PV. Esto se debe principalmente a la baja eficiencia de conversión de la radiación solar a energía de biomasa (<1%). La gasificación de biomasa puede contribuir a la producción descentralizada de hidrógeno, especialmente cuando se considera la biomasa derivada de desechos, como residuos forestales, residuos de fabricación de madera, residuos de la industria zootécnica, residuos sólidos urbanos, residuos del sector agroindustrial y hortalizas de la silvicultura de rotación corta.

Es posible minimizar el consumo de combustibles fósiles y las emisiones de GEI asociados con procesos termoquímicos intensivos en energía maximizando la eficiencia térmica de los procesos o utilizando fuentes de calor externas alternativas libres de carbono. El hidrógeno se puede producir a partir de fuentes libres de carbono mediante la división del agua utilizando fuentes de energía alternativas (es decir, no fósiles). Procesos de separación de agua alimentados por fuentes de energía prácticamente libres de carbono (energía nuclear o renovables) representan la mejor oportunidad para la producción de hidrógeno sostenible. Las siguientes tecnologías de separación del agua libres por tanto de carbono han sido hasta ahora propuestas:

- una electrólisis alcalina o electrólisis de alta temperatura (HTE) con electricidad generada por fuentes de energía alternativas o renovables (por ejemplo, solar, nuclear, eólica, etc.),
- ciclos termoquímicos de separación de agua (TWSC), puros o híbridos (que implican un paso electroquímico),
- fotólisis solar y procesos fotoelectroquímicos, y
- biotecnologías.

Las biotecnologías representan una vía interesante para la producción de hidrógeno solar a temperaturas relativamente bajas y, como tales, no son procesos termoquímicos. Los procesos de fotólisis y fotoelectroquímicos aún se encuentran en etapas tempranas de desarrollo, y las ventajas de tales técnicas no están claras.

De los procesos de división del agua descritos anteriormente, actualmente solo la electrólisis del agua ha alcanzado una madurez significativa para su aplicación industrial. Una de las principales ventajas de este enfoque es que se puede obtener un hidrógeno muy puro (> 99,99%). Normalmente, las eficiencias de conversión de energía de electricidad a hidrógeno que se puede obtener con electrólisis de agua rondan entre el 60-75%. Sin embargo, la eficiencia energética también depende de la eficiencia de la generación de energía. Cuando se utilizan fuentes de energía primarias (geotermia, nuclear o solar-CSP), la eficiencia energética del proceso global se determina multiplicando la eficiencia anterior de la conversión de electricidad a hidrógeno por la eficiencia termoeléctrica del sistema de energía. Por ejemplo, si la eficiencia térmica a electricidad del ciclo termoeléctrico está en el rango del 30 al 55% (estos son valores típicos para ciclos Rankine o combinados alimentados por calor a temperaturas más altas de 400 °C) es posible obtener eficiencias generales en el rango del 18 al 41%. Claramente, la conversión de energía térmica a electricidad anterior conduce a una pérdida de la eficiencia del proceso, lo que impulsa una tendencia general hacia la minimización de la entrada de energía y la maximización de la conversión directa de la energía térmica a química. Un desarrollo temprano en esta dirección es la HTE, también llamada electrólisis avanzada, donde el electrolizador funciona a temperaturas más altas que la electrólisis convencional (hasta 800 °C). Operar a estas temperaturas permite una reducción en los requerimientos de energía para la electrólisis. Además, aumentando la temperatura de operación a menudo permite una reducción en el requerido sobrevoltaje

de electrodo y celda. Los principales problemas a superar con respecto a la electrólisis de temperatura más alta, son la resistencia mecánica del electrolizador presurizado y la corrosión del material. Hay diferentes tecnologías HTE disponibles, que se diferencian con respecto al estado físico del electrolito (agua líquida comprimida, sales fundidas con agua disuelta, electrolitos sólidos, etc.) y la temperatura de funcionamiento (de 200 a aproximadamente 1000 °C) y presión (hasta 100 *bar*). La eficiencia general de conversión térmica a hidrógeno de HTE puede alcanzar valores del 58%.

El objetivo básico de los ciclos termoquímicos para la separación del agua, también llamado termólisis indirecta (para distinguir por la termólisis directa, es decir, división térmica directa del agua), es lograr la división del agua utilizando solo calor de proceso a temperaturas mucho más bajas que la termólisis directa. Aunque los TWSC se han concebido como una ruta de división del agua que es una alternativa a la electrólisis directa, para aportar calor al proceso algunos ciclos termoquímicos pueden implicar una etapa electroquímica. Estos ciclos se conocen como ciclos termoquímicos "híbridos". La reacción electroquímica en los TWSC híbridos tiene un menor consumo de energía eléctrica que la electrólisis directa del agua y solo se requiere para cerrar el ciclo.

Entre los procesos basados en combustibles fósiles, el reformado con vapor de metano representa la mejor opción con respecto a la producción de hidrógeno a corto plazo. Las tecnologías basadas en combustibles fósiles como el reformado, el craqueo y la gasificación del carbón pueden mejorarse significativamente cuando se utiliza una fuente de calor externa libre de carbono. Al avanzar hacia un sistema de producción de hidrógeno libre de carbono, la electrólisis del agua, impulsada por fuentes de energía renovables o nucleares, representa una opción viable a medio plazo. Sin embargo, en última instancia, los TWSC podrían representar un enfoque más sostenible para la producción de hidrógeno a partir del agua. Específicamente, los ciclos termoquímicos con eficiencias de calor a hidrógeno más altas del 20% pueden ser competitivas con la electrólisis alcalina, especialmente si se pueden derivar ventajas con respecto a la ampliación del proceso y los costes.

La integración de membranas selectivas de hidrógeno dentro del entorno de reacción de reformado con vapor parece ser una forma prometedora de mejorar el rendimiento de producción de hidrógeno a menores temperaturas debido a la continua remoción del hidrógeno. Este tipo de procesos con membranas conduce a una serie de ventajas:

1. Significativa reducción de la temperatura de la reacción.
2. Incremento de la eficiencia del proceso. Al bajar la temperatura y tener una mayor conversión de metano resultar en un aumento en la eficiencia general del proceso, ya que el calor suministrado se explota mejor. Se prevé que la eficiencia del proceso global debería aumentar, del 65% al 80% de la tecnología actual hasta el 85% y más para todos los tamaños de plantas.
3. Amplios ahorros de metano.
4. Reducción de las emisiones de CO_2 . El ahorro de metano conduce a una reducción de las emisiones de GEI, ya que se produce menos o nada de dióxido de carbono a partir de la combustión del metano. En un proceso tradicional, la relación (CO_2 liberado)/(H_2 producido) es de 8-12 kg_{CO_2}/kg_{H_2} , dependiendo de la eficiencia del proceso. Un aumento en la eficiencia podría conducir a una reducción de las emisiones de GEI dentro del rango de 20-55% - hasta 5,5 kg_{CO_2}/kg_{H_2} si es renovable la fuente de energía que se utiliza para el proceso de térmico.
5. Fácil purificación del CO_2 .
6. Dispositivos más compactos y fácil escalabilidad.
7. Menor uso de catalizadores.
8. Costes reducidos dependientes del precio del gas natural.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Los procesos electrolíticos utilizan electricidad para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno. El hidrógeno producido por electrólisis puede resultar en una emisiones cero de gases de efecto invernadero, según la fuente de electricidad que se utilice. Las fuente de la electricidad requerida, incluido su costo y eficiencia, así como las emisiones resultantes de la generación de electricidad - deben considerarse al evaluar los beneficios de la producción de hidrógeno por electrólisis. Las dos vías de electrólisis de mayor interés para la producción de hidrógeno a gran escala, que resultan en emisiones de gases de efecto invernadero casi nulas, son la electrólisis utilizando fuentes de electricidad renovables y electrólisis nuclear de alta temperatura (HTE). Finalmente, los procesos fotolíticos utilizan la energía luminosa para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno. Actualmente, en las primeras etapas de la investigación, estos procesos ofrecen un potencial a largo plazo para la producción sostenible de hidrógeno con bajo impacto ambiental. El coste objetivo de todas estas rutas alternativas de producción más ecológicas cae entre 2 y 4 \$/kg de hidrógeno entregado. Además de utilizar directamente el hidrógeno de estos procesos como energía en las pilas de combustible, estas corrientes ricas en hidrógeno se pueden utilizar para la producción de gasolina, metanol, etanol y otros productos químicos de alto valor.

Para 2020 se habían establecido una serie de objetivos:

- Reducir el coste de producción distribuida de hidrógeno a partir de líquidos renovables derivados de la biomasa a $< \$2.30/\text{kg } H_2$ ($\leq \$4.00$ entregado y dispensado).
- Reducir el coste de la producción distribuida de hidrógeno de la electrólisis de agua a $< \$2.30/\text{kg } H_2$ ($\leq \$4.00$ entregado y dispensado).
- Reducir el coste de la producción centralizada de hidrógeno mediante la electrólisis de agua usando energía renovable a $\$3/\text{kg } H_2$ en la puerta de la planta.
- Reducir el coste de la producción centralizada de hidrógeno mediante la electrólisis de agua usando energía renovable a $\leq \$2/\text{kg } H_2$ en salida de la planta.
- Reducir el coste del hidrógeno producido a partir de la gasificación de biomasa a $\leq \$2/\text{kg } H_2$ en la puerta de la planta.
- Verificar el potencial de ciclos termoquímicos solares para que la producción de hidrógeno sea competitiva a largo plazo y para desarrollar esta tecnología para producir hidrógeno con un coste proyectado de $\$3/\text{kg } H_2$ en la puerta de la planta.
- Desarrollar tecnologías avanzadas de generación de hidrógeno fotoelectroquímico renovable para producir hidrógeno con un coste proyectado de $\$4/\text{kg } H_2$ en la puerta de la planta.
- Desarrollar tecnologías avanzadas de generación biológica para producir hidrógeno con un coste proyectado de $\$10/\text{kg } H_2$ en la puerta de la planta.
- Desarrollar tecnologías para la producción directa de energía solar a hidrógeno en instalaciones centralizadas por $\leq \$5/\text{kg } H_2$ en la puerta de la planta.
- Demostrar sistemas de separación fotoelectroquímica del agua compatible a escala de planta para producir hidrógeno con eficiencias de conversión de energía solar $\geq 15\%$, y sistemas de separación del agua fotobiológicos compatible con escala de planta para producir hidrógeno con eficiencias de conversión de energía solar $\geq 5\%$.

Finalmente, debe subrayarse que el almacenamiento de hidrógeno sigue siendo un requisito adicional durante varias etapas del sistema. De hecho, el almacenamiento de H_2 permite satisfacer las demandas máximas, cuando el consumo de energía excede la capacidad de producción, y almacenar energía en la situación inversa. También es esencial para todas las aplicaciones móviles y portátiles. En este contexto, de cualquier forma, en estado líquido o gaseoso el hidrógeno ofrece una gran ventaja sobre la electricidad ya que los combustibles líquidos permiten grandes cantidades de energía

para ser almacenadas en un tanque pequeño (por ejemplo, un automóvil), mientras que los combustibles gaseosos, con su densidad relativamente baja, requieren condiciones de almacenamiento específicas. En forma líquida, el hidrógeno sólo se puede almacenar a temperaturas criogénicas en tanques bien aislados. Sin embargo, esta opción de almacenamiento es cada vez menos atractiva debido al alto consumo energético que implica. Almacenar hidrógeno en la forma líquida requiere aproximadamente del 30% de la energía química del propio hidrógeno. En forma gaseosa, el hidrógeno se puede almacenar eficientemente bajo presión. El volumen a presión atmosférica de un kilogramo de gas hidrógeno es de unos 11 metros cúbicos. Por tanto, el gas debe comprimirse a varios cientos de atmósferas y almacenarse a presión mediante buques diseñados específicamente o para ser transportados a través de redes de distribución de gas a medida. El coste de la compresión depende del orden de magnitud de la producción actual de hidrógeno a partir del reformado de gas natural. Por tanto, habrá que hacer todos los esfuerzos posibles para desarrollar procesos alternativos más ecológicos que ya generan hidrógeno bajo presión, por ejemplo comprimiendo sus precursores, y eventualmente combinando la producción de hidrógeno con la generación de otros vectores energéticos como la electricidad y/o productos químicos valiosos.

En la figura 162 se muestra un resumen de los costes de producción del hidrógeno producido por diferentes vías que se han analizado. Recordar que estos costes son para regiones o países donde las variables que afectan a los costes como el precio del gas natural se muestran favorables, extrapolar estos valores a otros países sería un error puesto que como hemos reseñado se debería estimar los costes en base a la localización de la planta de producción.

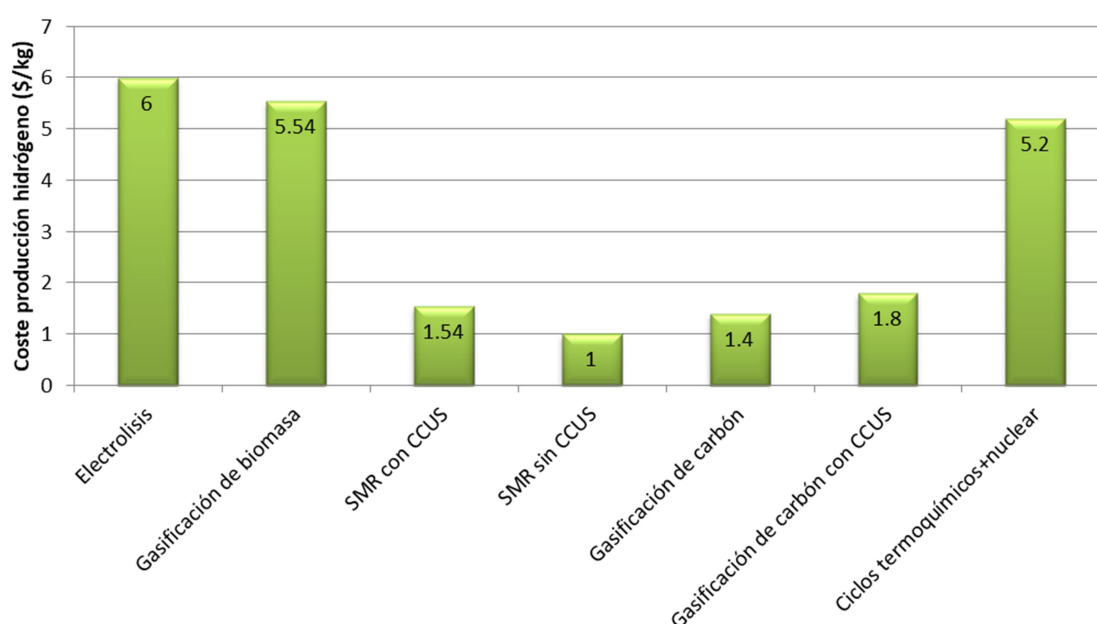


Figura 162 – Resumen de costes de producción de hidrógeno de las principales rutas de obtención de hidrógeno.

En la figura 163 se resume la intensidad de emisión de CO_2 de varias vías de producción de hidrógeno comparando la introducción o no de las tecnologías de CCUS y el uso de electricidad basada en combustibles fósiles.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

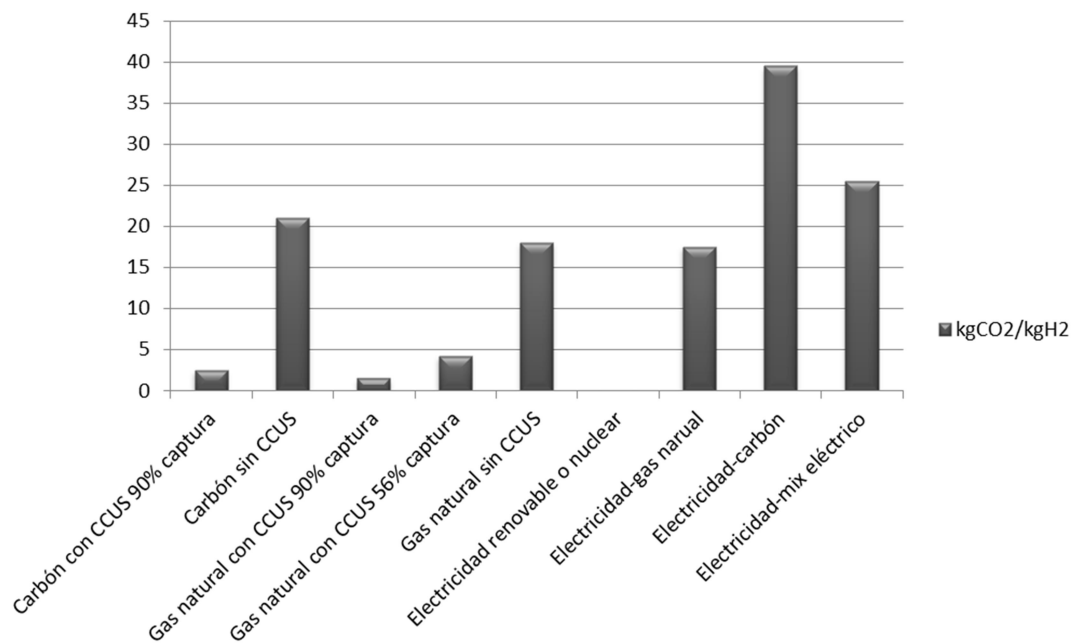


Figura 163 – Intensidad de emisiones de CO₂ en la producción de hidrógeno.

Por otra parte el agua también se consume en el proceso de producción de hidrógeno (tabla 19). La producción de hidrógeno en una planta IGCC a base de carbón con captura de carbono y almacenamiento (CCUS) tiene un requisito de agua relativamente bajo de poco menos de 11 litros de agua por *kg* de hidrógeno producido. La fabricación de hidrógeno a partir de biomasa o gas natural por reformado de metano con vapor (SMR) requiere incluso menos agua en la planta de producción de hidrógeno, pero se requiere mucha más agua para hacer crecer la biomasa. Es realmente sorprendente descubrir que la energía eólica utilizada para electrolizar el agua requiere más de 100 veces más de agua que la producción de hidrógeno a partir del carbón en una planta IGCC.

La electricidad eólica no requiere agua para refrigerar las turbinas eólicas, pero algunos electrolizadores deben refrigerarse, lo que representa la mayor parte del agua consumida en el caso de la electrólisis a partir de la energía eólica. Para el caso de la biomasa, también debemos incluir el agua utilizada para producir la biomasa además del agua consumida en la generación de hidrógeno a partir de esa biomasa. El consumo promedio de agua para los cultivos energéticos es de aproximadamente 61 *m*³/*GJ* de energía en la biomasa. La cantidad de biomasa necesaria para la producción de hidrógeno también dependerá de la eficiencia de las plantas de gasificación.

La proporción de energía es la proporción de energía en el hidrógeno dividida por la energía en la biomasa de entrada a la planta; ya que esta medida no incluye otros insumos energéticos de la planta de gasificación como la electricidad, no es una medida de la eficiencia total de la planta. La proporción de energía promedio en este tipo de plantas es 0.737, por lo que el uso de agua debe dividirse por este factor para determinar la cantidad de biomasa y agua necesaria para hacer un kilogramo de hidrógeno. Los 61 *m*³ de agua/*GJ* (HHV) corresponden al consumo total de agua para los cultivos energéticos de aproximadamente 1000 litros de agua por *kg* de hidrógeno producido con una proporción de energía promedio de 0.737 para la planta de gasificación.

Tabla 19 – Consumo de agua en L/kgH_2 producido.

Agua requerida para	Proceso	Refrigeración	Agua cultivos	Total	Relación con SMR centralizada
Electrólisis alcalina-Eólica	11	1113		1124	59.16
Electrólisis PEM-Eólica	27			27	1.42
SMR gas natural centralizada	13	6		19	1
SMR gas natural distribuida	6			6	0.32
Biomasa	5		9925	9930	522.63
IGCC+CCUS	11			11	0.58
Gasificación de carbón	32			32	1.68

Los consumos finales de consumo de agua para cinco opciones diferentes de producción de hidrógeno se muestran en la figura 164. Las cantidades de agua de la electrólisis mediante energía eólica y de la biomasa están fuera de este gráfico para mostrar más claramente las opciones de menor consumo de agua. Si la sociedad pudiera pasar de nuestras fuentes de energía actuales a un régimen energético futuro basado principalmente en carbón e hidrógeno, entonces el consumo de agua podría reducirse sustancialmente. El consumo de agua para generar electricidad podría reducirse si se produjera la mayor parte de la electricidad a partir del carbón en una central de gasificación integrada con ciclo combinado (IGCC) con tecnologías CCUS.

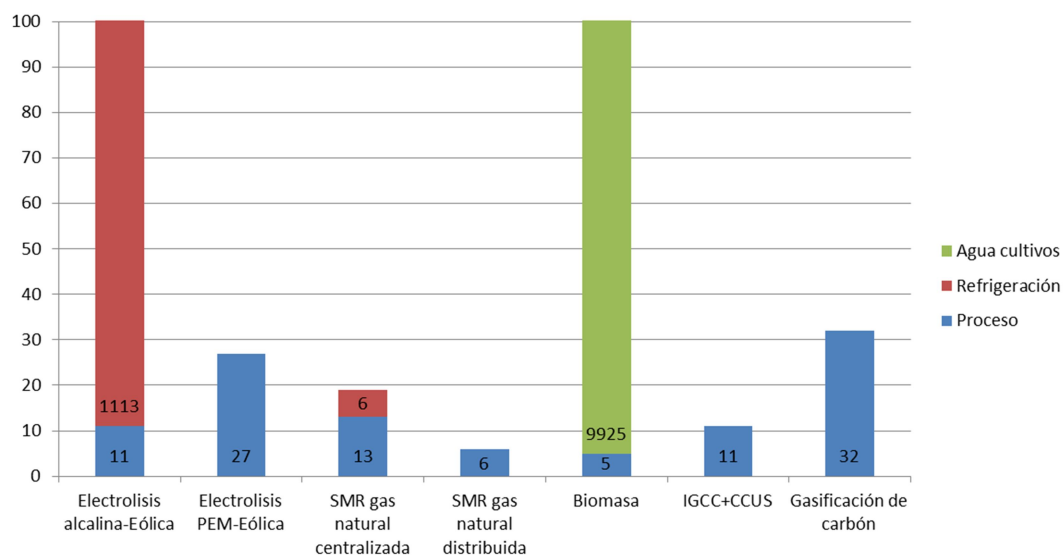


Figura 164 – Agua requerida para los procesos de producción de hidrógeno.

El consumo de agua para producir la gasolina es también significativo. Se estima que se necesitan entre 3-6 l de agua para producir 1 l de gasolina. El hidrógeno requiere menos agua por unidad de energía. Si partimos del dato de un consumo mundial de 800

billones de litros de combustibles líquidos pero teniendo en cuenta que para sustituirlos por hidrógeno no sería necesaria tal cantidad debido a la mayor eficiencia de las pilas de combustible podemos estimar una cantidad necesaria para dicha sustitución de alrededor de 60 billones de kg de hidrógeno. Como sabemos que necesitamos 11 l de agua para producir 1 kg de hidrógeno mediante electrólisis, en comparación con los 6 l de agua como alimentación del SMR y de unos 13 l para la corriente de vapor, a lo largo de un año tenemos que el agua que se usa es de aproximadamente 145 billones de litros de agua destilada. La cantidad de electricidad que se debe usar para conseguir esta producción dependerá si todo este hidrógeno se produce por vía electrolítica y de la eficiencia de los electrolizadores. Como se había reseñado habrá que tener en cuenta los requerimientos de energía eléctrica para la conducción y destilación del agua previas. Además cuanta mayor cantidad de electricidad que se use para este propósito provenga de fuentes que consuman agua como la termoeléctrica mayor será el impacto en el consumo de agua por kg de hidrógeno producido. Si las eficiencias de los electrolizadores mejorasen conduciría a menores impactos en el consumo de agua. En conjunción de todas las variables se puede llegar a un consumo de 100 l de agua por cada kilogramo de hidrógeno producido. Esta cantidad aún sería mayor si la generación de la electricidad proviene de las centrales hidroeléctricas donde se debe tener en cuenta la evaporación del agua en los embalses. Con las plantas IGCC a base de carbón con CCUS, produciendo hidrógeno el promedio de agua requerida es de $11,02 \text{ l/kg}_{H_2}$. Dado que un galón de gasolina (aproximadamente 3.78 l) tiene aproximadamente la misma energía que un kg de hidrógeno, entonces el agua requerida para la producción de gasolina es aproximadamente 1.57 veces mayor que para la producción de hidrógeno por unidad de energía. Además, el FCEV impulsado por hidrógeno también tiene una economía de combustible mucho mayor que un vehículo de gasolina, consume menos energía y, por lo tanto, se requiere menos agua para la producción de hidrógeno por kilómetro recorrido. El agua necesaria para producir gasolina es de 20 a 25 veces mayor que el agua consumida para producir hidrógeno a partir de un sistema IGCC a base de carbón con CCUS para usar en un FCEV por la misma cantidad de kilómetros recorridos. Reemplazar toda la electricidad con IGCC a base de carbón más CCUS ahorraría en torno a seis mil millones de metros cúbicos de agua por año, mientras que reemplazar todos los motores de gasolina con vehículos ligeros FCEV que funcionan con hidrógeno de estas plantas ahorrarían entre 3 mil millones de metros cúbicos por año. Reemplazando así la generación de electricidad con plantas IGCC con tecnologías CCUS integradas se ahorraría aproximadamente 2 veces más agua que reemplazar todos los vehículos de motor de servicio ligero con FCEV impulsados por hidrógeno que funcionasen con hidrógeno producido en una planta de carbón IGCC.

Si en una economía de hidrógeno la electricidad usada en la electrólisis para la generación del hidrógeno proviene de un mix de generación con alta proporción en fuentes termoeléctricas intensivas en el consumo de agua para refrigeración e hidroeléctricas entonces se puede esperar un alto impacto en el consumo de agua debido a esta causa y también por el propio impacto debido al consumo de agua como materia prima para la electrólisis, que sería en total incluso muy superior al consumo de agua actual para la fabricación de los combustibles fósiles, representando un potencial impacto sobre los recursos de agua. Esto puede representar un doble problema de índole técnica y de políticas públicas. Si minimizar el impacto de los recursos hídricos es una prioridad y la electrólisis se convierte en un método generalizado de producción de hidrógeno, es probable que la energía eléctrica para la producción de hidrógeno electrolítico tendrá que provenir de fuentes no termoeléctricas, renovables no hidroeléctricas y de cultivos energéticos sin irrigación. En consecuencia, casi toda la nueva capacidad de generación de electricidad para la producción de hidrógeno debería de ser de vías de producción de hidrógeno que no utilizan mucha agua (como viento o

solar), o que sean capaces de realizar una refrigeración eficaz sin agua, como por ejemplo los métodos de refrigeración por aire que deberán desarrollarse, ampliarse y desplegarse.

Otra forma de evaluar los impactos medioambientales es analizar el sistema energético en base a la circulación de materiales. La principal fuente de energía actual son los combustibles fósiles, que no son renovables. La energía importada a la Tierra desde el sol es de $1.24 \times 10^{14} \text{ kW}$. El consumo de energía de los seres humanos podría satisfacerse con la energía del sol, que desde la perspectiva de la Tierra es renovable pero que es difícil de explotar a nivel práctico. El ciclo del agua juega un papel importante en la eliminación de la entropía para la Tierra. La abundancia y circulación del agua en la Tierra se rige por el ciclo hidrológico. La evaporación del agua ocurre a una tasa de 496 teratoneladas/año, y esto es igual a la precipitación acumulada. El agua en la atmósfera se intercambia aproximadamente cada 10 días. La tasa de transferencia de carbono entre la atmósfera y la superficie de la Tierra es de 157 gigatoneladas/año. El carbono atmosférico se intercambia aproximadamente cada 5 años. Sin embargo el consumo antropomórfico de combustibles fósiles ha dado lugar a una concentración creciente de CO_2 en la atmósfera que se debe abordar, no solo desde el punto de vista de la acumulación total, sino también desde el punto de vista de los aspectos geográficos de los flujos de material. La abundancia del agua en la Tierra es mucho mayor que la de carbono. En términos de masa, el agua es 27000 veces más abundante que el dióxido de carbono. La abundancia de agua en la atmósfera también es aproximadamente 21 veces mayor que el carbono en peso. Puede esperarse que la circulación del material que tiene la mayor abundancia natural debería verse menos afectada por la actividad humana. En comparación con el ciclo del carbono, el ciclo del agua podría experimentar por tanto un impacto menor de la actividad humana. En la actualidad, las emisiones estimadas de CO_2 a la atmósfera resultante del consumo de combustibles fósiles se estima en 5.5 gigatoneladas/año. Esta cantidad corresponde al 0,7% del carbono atmosférico, y el 3,6% de la transferencia anual de la atmósfera. El consumo anual de energía global de los seres humanos es aproximadamente de $6.0\text{--}8.2 \times 10^{17} \text{ kJ}$. La energía de combustión del hidrógeno es de 143 kJ/g . Si toda la energía generada viniera de un sistema de energía basado en el hidrógeno (combinación de hidrógeno/agua), la producción de agua debido a este consumo se calcula entre 38 y 52 gigatoneladas. Esto es aproximadamente el 0,3% de vapor de agua en la atmósfera y sólo el 0,01% del movimiento anual desde la atmósfera. Así, el impacto atmosférico de un sistema de energía basado en el hidrógeno en el ciclo del agua es menor que el impacto de la generación de combustibles fósiles en el ciclo del carbono. Un sistema energético ideal sería por tanto un sistema de energía basado en el hidrógeno producido por a partir del agua usando fuentes de energía renovables. Considerando los flujos dinámicos de los vectores energéticos podemos definir el factor de impacto medioambiental (EIF) para el carbono como la razón entre las emisiones de CO_2 entre la circulación natural del carbono (CO_2). Del mismo modo podemos definir el factor de impacto medioambiental para el hidrógeno como la razón entre las emisiones de H_2O a través del sistema energético basado en el hidrógeno entre el agua evaporada de forma natural. El ciclo natural del carbono de la Tierra es de 150 gigatoneladas/año y la emisión de carbono por consumo de combustibles fósiles es de 5.5 gigatoneladas/año, por tanto, el EIF medio para el carbono es de 0.036. Basado en un sistema de energía de hidrógeno, el EIF promedio del hidrógeno es del 0,0001. El EIF del carbono es más de 100 veces mayor que el del hidrógeno. Este cálculo se ha realizado de una forma global pero también se puede realizar a nivel local. Se encuentra que estos factores se elevan manteniendo proporciones diferentes a medida que reducimos el área de impacto, pudiendo ser mayores a nivel de país e incluso superiores en ciudades o áreas de gran densidad de población. Por tanto un sistema energético basado en el hidrógeno es preferible a un sistema energético basado en el carbono, ya

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

que el impacto medioambiental del primero es menor, siendo ideal en el caso de que este hidrógeno sea producido por fuentes de energía renovables. Además, un sistema energético basado en el hidrógeno facilitaría el almacenamiento de energía a gran escala y el uso de tecnologías limpias como las pilas de combustible.

5.2. Eficiencia energética, económica y medioambiental de las celdas de combustible.

La eficiencia de las pilas de combustible puede alcanzar hasta un 60% en conversión de energía eléctrica y, en general, un 80% en cogeneración de energías eléctrica y térmica (CHP), con más del 90% de reducción en la emisión de contaminantes con respecto a los sistemas convencionales de generación eléctrica. En la tabla 20 se resumen las eficiencias de las mejores tecnologías de pilas de combustible. El sector dominante es la cogeneración de calor y electricidad para tanto en el hogar (micro-CHP, 3–10 kW) como en aplicaciones industriales (100–400 kW), para el cual el gas reformado (tanto gas natural como biogás) es el combustible preferente. Las aplicaciones estacionarias de las pilas de combustible cubren un amplio rango de potencia, desde unos pocos kilovatios para aplicaciones domésticas hasta cientos de megavatios para aplicaciones industriales. En un escenario de generación distribuida combinada de calor y energía (CHP), los sistemas basados en pilas de combustible son más competitivos que los convencionales, aunque los costes de instalación y mantenimiento siguen siendo más altos. Las aplicaciones de cogeneración combinan generación de energía eléctrica in situ con la recuperación y aprovechamiento del calor residual. La operación continua de carga base y el uso efectivo de la energía térmica de los gases de escape y el subsistema de enfriamiento, mejoran la economía en el sitio de generación. Para estas aplicaciones, se utilizan diferentes tipos de pilas de combustible, según la aplicación y el tamaño de potencia específicos. De hecho, la utilidad del calor recuperado depende de la temperatura de funcionamiento de la pila de combustible; la calidad más baja de calor es suministrada por las PEMFC que funcionan por debajo de 100 °C. La eficiencia del sistema aumenta con el aumento de las temperaturas de trabajo, aunque la eficiencia termodinámica de la formación de agua disminuye con la temperatura. Además, la eficiencia del sistema basado en pilas de combustible aumenta cuando se trabaja a baja carga, mientras que otros sistemas tienen mejor eficiencia trabajando en un rango alrededor de la carga nominal; en consecuencia, el sistema de energía basado en pilas de combustible es capaz de mantener una eficiencia bastante constante en un amplio rango, generalmente entre el 40% y el 100% de la carga nominal. Por estas razones, generalmente se prefieren las PEMFC por su baja temperatura de trabajo (40–90 °C) en aplicaciones domésticas (1–10 kW), aunque las SOFC tienen preferencia en las aplicaciones industriales (100–1500 kW). Se prefieren los sistemas basados en pilas de combustible que operan a temperaturas más altas. Los sistemas PAFC son los más antiguos y conocidos, aunque los sistemas MCFC se utilizan cada vez más. Las SOFC y PEMFC también se han considerado para aplicaciones industriales, pero el número de sistemas existentes es limitado. Para una gran producción de energía centralizada, se han considerado las MCFC y las SOFC debido a su altas temperaturas de funcionamiento, permitiendo un aumento en la eficiencia de producción de energía eléctrica a la recuperación de calor residual (normalmente, para alimentar una turbina de vapor). Debido a sus altos costes de producción con respecto a los sistemas convencionales de generación de energía, sin embargo, estos se han restringido a implementaciones de plantas piloto. En las aplicaciones de CHP, la característica principal que impulsa la aceptación del mercado, a pesar de los costes más altos, es la capacidad de los sistemas basados en las pilas de combustible para proporcionar confiabilidad y alta calidad de potencia bajo demanda.

Tabla 20 – Eficiencias de las mejores tecnologías de pilas de combustible.

Tipo FC	PEMFC	SOFC	AFC	PAFC	MCFC
Combustible	H_2 , metanol	H_2 , gas reformado	H_2	H_2 , gas reformado	H_2 , gas reformado (CO_2 reciclado)
Temperatura de trabajo (°C)	20-85	750-1000	90-260	190-210	650-700
Eficiencia eléctrica del sistema, % PCS	25-45	45-55	30-40	35-45	40-50
Eficiencia total (eléctrica+térmica) del sistema, % PCS	60-75	68-77	65-68	68-80	60-65

Los usuarios que necesitan estos niveles más altos de calidad de potencia y confiabilidad a menudo encuentran que alguna forma de cogeneración es ventajosa, y a menudo están menos preocupados por los costes de instalación de tales generadores que otros grupos de consumidores. Además, los sistemas basados en pilas de combustible permiten ganancias de eficiencia sobre un amplio perfil de carga, manteniendo bajas emisiones, niveles bajos de vibración y ruido, sin componentes ni controles adicionales. Estas últimas características hacen que los sistemas basados en pilas de combustible sean particularmente atractivos, ya que las emisiones comienzan a afectar a las ganancias en forma de créditos de emisión o de limitaciones de zonificación. De hecho, los sistemas basados en pilas de combustible podrían diseñarse para instalaciones tanto en interiores como en exteriores, y podrían colocarse muy cerca de entornos sensibles, como personas y animales. Finalmente, aunque los sistemas basados en pilas de combustible requieren equipos significativos de acondicionamiento de potencia para convertir la corriente continua (CC) en corriente alterna (CA), la energía de los sistemas basados en pilas de combustible es limpia y no muestran ninguna señal con perturbaciones que sí son generalmente observadas en la red eléctrica. Todo esto confiere ventajas significativas para lo siguiente:

- Aplicaciones remotas. En lugares donde la energía de una red local no es disponible y extremadamente costosa de instalar, los sistemas basados en pilas de combustible son competitivos con los sistemas de generación convencionales por su calidad de energía y bajo impacto ambiental. En lugares donde la entrega de combustible pueda resultar irregular, la eficiencia del sistema de basado en pilas de combustible representa otro valor añadido. Además, si se utilizan tecnologías de energías renovables en combinación con el sistema basado en pilas de combustible, especialmente las tecnologías fotovoltaicas, la conversión de CC a CA del sistema podría ser compartido, reduciendo los costes de instalación.
- Soporte de la red. Esta fue una de las primeras aplicaciones que atrajo la atención de los usuarios de electricidad a las tecnologías basadas en pilas de combustible. Estos sistemas están instalados para aumentar la capacidad máxima y dar soporte a la red para los servicios públicos en las subestaciones, tanto como un enfoque de sistema como para diferenciar la necesidad de potenciar el sistema de transmisión y entrega. En tales casos, la potencia de la subunidad de acondicionamiento necesaria para el sistema basado en pilas de combustible, podría usarse de forma independiente del sistema basado en pilas de combustible para corregir las características armónicas eléctricas, en apoyo de la red eléctrica local.
- Energía de respaldo para actividades comerciales/industriales con alta dependencia en el suministro eléctrico constantemente disponible, donde las interrupciones del suministro podría tener altos costes. En consecuencia, los sistemas de energía de

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

respaldo basados en pilas de combustible recientemente han comenzado a recibir un mayor interés de los bancos y las empresas de telecomunicaciones, debido al coste extremadamente alto asociado con los cortes de energía en estas industrias.

Para todas estas aplicaciones estacionarias, el combustible más viable es el gas natural; por lo tanto, los sistemas basados en pilas de combustible requieren el procesamiento o reformado del combustible para convertir el combustible en una corriente de gas rica en H_2 . Si bien los procesadores de combustible agregan flexibilidad de combustible al sistema, también agregan coste y complejidad. Las SOFC y MCFC pueden funcionar con reformado interno, pero estas celdas son más complejas que las celdas de combustible de hidrógeno y son más difíciles de diseñar y operar. A pesar de esto, estos reformadores internos se espera que representen una cuota de mercado significativa como generación directa basada en pilas de combustible. La salida eléctrica de estos sistemas, que es a CC, debe invertirse en CA para las aplicaciones prácticas. Los inversores funcionan mejor al convertir una CC de más alto voltaje a un más bajo voltaje de CA; por esta razón, la salida del sistema de la pila de combustible suele ser entre 200 y 400 V, ya que la eficiencia del inversor alcanza el 92-96% en estas condiciones. En cuanto a la recuperación de calor, aproximadamente el 25% de la energía del combustible de entrada podría recuperarse de las celdas de combustible y de los grupos reformadores, mientras que otro 25% podría recuperarse de los gases de escape. Por lo general, este calor se utiliza para la producción de vapor a baja presión (para procesos de producción) o para generar agua caliente, tanto para calefacción como para uso sanitario. Solo con los sistemas SOFC y MCFC es posible utilizar el vapor de alta temperatura generado para la generación de energía turboeléctrica; en cualquier caso, se pierde entre el 20% y el 40% de la energía del combustible de entrada. Más recientemente, se ha comenzado la comercialización de unidades de microcogeneración para viviendas unifamiliares, aunque su coste es relativamente alto. El gas natural suministrado por las redes de gasoductos, se reforma dentro del módulo de la micro-CHP donde la sección de reformado se integra térmicamente con la celda de combustible y las secciones de recuperación de calor. Existen varios modelos de microcogeneración comercialmente disponibles o anunciados para su comercialización; tales unidades producen electricidad con una potencia de aproximadamente 1 kW, con las correspondientes salidas térmicas del reformador y pilas de combustible de aproximadamente 1,5 kW. Estos módulos también incluyen una caldera de aproximadamente 20–35 kW para calefacción y suministro de agua caliente. La instalación de estos sistemas domésticos de microcogeneración podría emprenderse sólo con un fuerte apoyo de los gobiernos nacionales. Esta situación se debe al coste de estos sistemas, que es aproximadamente 30 veces mayor que los objetivos fijados para su comercialización a gran escala: \$1000/kW (aproximadamente €770/kW). Otras unidades instaladas comprenden sistemas basados en PEMFC y SOFC que tienen una potencia de 1 a 6 kW y una potencia térmica de 1.4 a 25 kW, para una eficiencia global en el rango del 80–95% (basado en el poder calorífico superior (PCS)). El problema principal para la introducción en Europa del micro-CHP doméstico ha sido un alto coste de instalación. Además, los ahorros resultantes de la instalación tardan demasiado en recuperarse en comparación con otros sistemas.

Las prioridades del mercado automotriz se centran en la comodidad, el rendimiento y la reducción de las emisiones contaminantes. Muchas inversiones importantes están orientadas a nuevos conceptos de movilidad sostenible, en términos de mayor disponibilidad del transporte público y compartido. El uso de las tecnologías de la información y la comunicación vinculadas a los avances en la tecnología del automóvil solo ha permitido la satisfacción parcial de las demandas del mercado. La introducción de vehículos eléctricos no ha tenido éxito, ya que el público en general no ha sido lo suficientemente convencido como para modificar sus expectativas sobre los costes y

beneficios de la propiedad de un vehículo. La respuesta de los fabricantes de automóviles a esta situación fue la introducción de los automóviles híbridos, donde un motor de combustión interna (MCI) se acopla con un motor eléctrico y baterías para incrementar la eficiencia en el ciclo urbano; mientras esto reduce la contaminación urbana y supera los límites de las baterías de los vehículos eléctricos, no es una solución completa, debido a la baja eficiencia restante de las tecnologías basadas en el motor de combustión interna, sus contaminantes asociados (CO_2 , NO_x , SO_2 , partículas, etc.) y sus emisiones acústicas. La introducción de tecnologías híbridas MCI/batería abre el camino a los vehículos eléctricos híbridos (HEV) basados en pilas de combustible y baterías. Las fuentes de energía de los HEV puede ser principalmente el paquete de batería (HEV basado en batería), con las pilas de combustible actuando como extensores, o la pila de combustible (HEV basado en pila de combustible) con baterías y/o supercondensadores utilizados para satisfacer las demandas de potencia pico y para almacenar energía (ya sea producida en exceso por la pila de combustible o recuperada de los frenos). En este último contexto, la tecnología PEMFC es especialmente adecuada para estas aplicaciones en automoción. Esto se debe a su rápido inicio, bajo nivel de ruido y relativamente pequeñas dimensiones, lo que hace que las PEMFC sean adecuadas para su uso en vehículos caracterizados por el espacio limitado. Como los trenes de potencia basados en pilas de combustible pueden alcanzar una alta eficiencia ($> 40\%$) en comparación con las tecnologías térmicas convencionales (16%), las PEMFC proporcionan un medio para lograr los objetivos establecidos a corto y medio plazo como la reducción de emisiones contaminantes a la atmósfera, alta flexibilidad e independencia de los recursos convencionales disponibles. Esto también se demuestra por el uso favorecido por la industria de las PEMFC por su alta densidad de potencia y excelentes características dinámicas, en relación con otros tipos de pilas de combustible. De este modo varios vehículos de pila de combustible (FCVE) han sido desarrollados y demostrados, muchos de ellos utilizando una configuración híbrida FC/batería.

Para el transporte, el combustible preferido es el hidrógeno, almacenado principalmente a una presión de 350 o 700 *bar*; hasta ahora, hay pocos modelos que utilizan hidrógeno líquido o reformado a bordo. Esta tecnología también se ha propuesto y probado en autobuses. Aquí también el hidrógeno comprimido es el combustible preferido y la tecnología PEMFC el tipo de FC preferida, mientras que la configuración de FCVE es más común que en la aplicación de automóviles dadas las diferentes restricciones de peso y volumen en los autobuses con respecto a los coches. Se ha propuesto incluso el triple híbrido, incorporando FC, baterías y supercondensadores. Aunque las aplicaciones de FC se ven principalmente en el contexto del transporte por carretera, debido a sus asociaciones con la contaminación, también es relevante para otras modalidades de transporte (barcos, ferrocarril y avión). Las aplicaciones navales conciernen al ámbito militar, barcos comerciales de superficie como barcos pequeños y medianos (yates de vela y de motor, barcos de pesca), como fuente de alimentación auxiliar, y de potencia de emergencia y propulsión. Las FC pueden cumplir con los requisitos de alto nivel de aquellos sistemas navales relacionados con la eficiencia, confiabilidad, mantenibilidad, resistencia, niveles de vibración y ruido, y diseño modular y flexible, así como un rango de potencia de salida que va desde aproximadamente 1 *kW* de potencia auxiliar del barco (APU) para una unidad pequeña, a muchos *MW*, para propulsar grandes barcos. Los mismos sistemas de potencia que se han desarrollado para aplicaciones estacionarias pueden considerarse para su instalación a bordo; tales sistemas proporcionan la potencia requerida y están desarrollados para funcionar de forma segura en aplicaciones de interior. La mayoría de las locomotoras ferroviarias no son, contrariamente a la apariencia motorizadas; más del 50% de las líneas ferroviarias en países europeos, y más del 60% en todo el mundo, dependen del combustible diesel y el coste de electrificación de una línea de ferrocarril es alta. También hay un interés

creciente en este sector por los combustibles alternativos, donde el hidrógeno y las FC representan una opción plausible. Debido a su modularidad, los sistemas de alimentación mediante FC se pueden adaptar para aplicaciones de trenes de unidades múltiples. Los umbrales de coste y durabilidad necesarios para la adopción de tales sistemas son similares a los proporcionado por los autobuses, aproximadamente 300 €/kW y 20000 h, de coste y vida, respectivamente. Se aplican requisitos de energía similares a los de los autobuses, entre 80 y 300 kW, donde una configuración híbrida FC/batería es más adecuada. Concluimos la lista de aplicaciones de transporte basadas en FC con una rápida mirada a los vehículos aéreos, donde la investigación se ha concentrado en vehículos aéreos no tripulados (UAV) y aeronaves tripuladas muy pequeñas. Las prioridades de diseño para aeronaves no tripuladas son el silencio y la imposibilidad de rastrearlas térmicamente y un largo alcance, para asegurar la flexibilidad táctica. En aviones comerciales, los sistemas basados en FC se han considerado principalmente como APU, aunque las aplicaciones FC como principales sistemas de energía en aviones pequeños también han sido considerados. Se han utilizado principalmente PEMFC, aunque el uso futuro puede ser de las SOFC, ya que esta tecnología permite el uso directo del combustible de aviación.

Otro mercado de aplicaciones de las FC en rápido desarrollo es como fuente de alimentación portátil, ya que es poco probable que la capacidad de energía limitada de las baterías cumpla con el rápido crecimiento de la demanda de dispositivos eléctricos portátiles. Pueden considerarse dos amplias definiciones de las FC portátiles. La primera definición incluye FC que están incorporadas en productos que están diseñados para moverse, excluyendo vehículos. Esta definición incluye aplicaciones militares (como generadores portátiles de potencia), APU (ambos para las industrias del transporte), productos portátiles (como linternas), electrónica (desde reproductores de mp3 hasta cámaras, portátiles, etc.), kits educativos y juguetes. La segunda definición, también incluye carretillas elevadoras, sillas de ruedas, bicicletas, vehículos pequeños y de tracción ligera. Para impulsar esta gama de productos, se están desarrollando FC portátiles en un amplia gama de potencias, desde menos de 5 W hasta 500 kW. Este rango ha necesitado una subclasificación adicional; se clasifican las unidades con potencia de hasta 5 W como "micro FC" y unidades de hasta unos pocos cientos de vatios como "mini FC". Esta distinción es útil porque los dispositivos personales más pequeños como cámaras y teléfonos móviles, tienden a consumir alrededor de 3 W, mientras que las computadoras portátiles y otros dispositivos electrónicos grandes pueden consumir hasta 50 W. Además de las causas habituales para la aplicación de las FC, funcionamiento fuera de la red, tiempos de funcionamiento más prolongados en comparación con las baterías y recarga rápida, hay razones adicionales para usar las FC en lugar de baterías en las aplicaciones portátiles; reducción de peso potencialmente significativa (muy importante en aplicaciones militares), conveniencia, confiabilidad y menores costes operativos. Por consiguiente, la producción mundial de FC portátiles ha crecido continuamente. Más del 90% de estas unidades se basan en las PEMFC alimentadas con hidrógeno o metanol, el último cada vez más importante, especialmente para microunidades. Se prefieren las PEMFC porque funcionan a bajas temperaturas, son las más fáciles para gestionar y se puede fabricar en tamaños pequeños sin pérdida de eficiencia. En este caso, el metanol es el combustible preferido para micro (<5 W) y mini (5–100 W) unidades de potencia, ya que es líquido y permite el almacenamiento de gran cantidad de energía en pequeños volúmenes; sin embargo, la densidad de potencia y la eficiencia de las PEMFC alimentadas con metanol son más bajas que las alimentadas con hidrógeno. Además, el metanol es tóxico y su uso en telefonía portátil generaría problemas de seguridad. El hidrógeno se puede almacenar tanto en forma de estado sólido como en sales de borohidruro, pero aumenta el peso y/o la complejidad del sistema al hacerlo. De hecho, el principal problema para la utilización de hidrógeno en

aplicaciones portátiles, especialmente a bajas capacidades de producción, está relacionada con el desarrollo de sistemas del almacenamiento de hidrógeno; esto explica el fracaso de su comercialización esperada a gran escala. Para una mayor capacidad de producción en la alimentación de carretillas elevadoras y otros vehículos de trabajo, se han utilizado como combustibles tanto el metanol e hidrógeno comprimido. En este nicho de mercado, el número de sistemas entregados está aumentando, aunque el precio indicativo para la comercialización aún no se ha logrado. Para aplicaciones militares, otra ventaja de los sistemas de energía basados en PEMFC es que pueden ser fácilmente enmascarado contra los sensores térmicos, mientras que otros sistemas de generación operan a temperaturas más altas y emiten mucho calor residual. Aquí, el coste no es un problema; el almacenamiento de combustible y la logística de suministro son los principales factores limitantes.

Sin embargo, tanto para aplicaciones militares como civiles, el mercado electrónico se espera que sea la primera opción. Para la producción a gran escala de micro y mini-FC, el problema principal es la miniaturización de la celda mientras se mantiene los enfoques de eficiencia típicos tanto de la producción estándar de FC como de la industria electrónica. Debido a la necesidad de trabajar cerca de la temperatura ambiente, las densidades de potencia son significativamente más bajas, normalmente oscilan entre 30 y 50 mW/cm^2 , aunque las densidades de potencia hasta 100 mW/cm^2 también han sido medidas. Se ofrece una mayor cantidad de dispositivos para potencias de más de 100 W. Aquí, la miniaturización es menos necesaria y hay menos problemas causados por el volumen y el peso de los sistemas de almacenamiento de hidrógeno, aunque los costes y la disponibilidad del hidrógeno siguen siendo cuestiones que deben abordarse. Existen unidades de 100–500 W ofrecidas a precios entre 10 y 20 €/W, pero con el sistema de almacenamiento de hidrógeno no incluido. Estos precios siguen siendo más altos que el objetivo marcado por la industria para su comercialización a gran escala, que es aproximadamente 2 €/W.

Las pilas de combustible alcalinas, de ácido fosfórico y de carbonatos fundidos han sido ya ampliamente investigadas, hasta el punto en que su máximo potencial parece haber sido alcanzado. Actualmente existe poca actividad de nuevas investigaciones en estas tecnologías. La investigación de FC se dedica actualmente principalmente a PEMFC, SOFC y algunas nuevas tecnologías propuestas, como las FC microbianas y las Bio-FC, que están dirigidas a aplicaciones concretas. Se están considerando desarrollos en la investigación de las PEMFC y SOFC, debido a su importancia para el futuro del mercado de las FC y el hidrógeno. Las PEMFC se han considerado para una amplia gama de aplicaciones, transporte, generación distribuida de uno a cientos de kilovatios y de aplicación de potencia portátil. En los últimos años el número de unidades PEMFC entregadas ha crecido significativamente. Sin embargo, el alto coste de las PEMFC sigue siendo una importante barrera para su aplicación generalizada, y la comercialización masiva que se esperaba de las PEMFC no se ha producido. Las reducciones de costes esperadas entre 2005 y 2010 no se realizaron; en consecuencia, en 2011, los objetivos de coste y la durabilidad se actualizaron para ponerlos en consonancia con el desarrollo de las PEMFC. De hecho, aunque el objetivo marcado para el sistema de transporte de mercancías para 2010 de \$45/kW (en 500000 unidades por año) no se logró, el análisis del estado para 2015 dio una proyección de \$49/kW y permite previsión de alcanzar el objetivo de previsión proyectado de \$30/kW (con 5000 h - durabilidad) en 2020. De la revisión realizada en este trabajo se podría extraer una descripción general de la situación sobre el estado de la técnica de las PEMFC en cuanto a materiales, componentes y durabilidad. En resumen, las dos mayores las barreras para la comercialización de las PEMFC, durabilidad y coste, son superables con esfuerzo y tiempo de investigación adicionales. Además del desarrollo de nuevos materiales, son necesarios la adquisición de conocimientos fundamentales, el desarrollo de modelos

eficaces y nuevas herramientas experimentales. La transferencia de calor, transporte de especies y cargas, flujos multifase y las reacciones electroquímicas son fenómenos interactivos que definen tanto la salida de las PEMFC y la estabilidad de los materiales; sin embargo, todavía no ha sido desarrollado un modelo integral para este complejo sistema. Además, algunos fenómenos aún no se entienden totalmente. Los componentes de las FC, como el conjunto de electrodos de membrana (MEA), sufren degradación durante el funcionamiento a largo plazo y bajo la operación a temperatura requiere de catalizadores costosos (tanto para hidrógeno como las celdas alimentadas con metanol) e hidrógeno de alta pureza (pocas ppm de contenido de CO). Aunque los problemas generales son similares, los problemas de investigación específicos para las pilas alimentadas con H_2 y las alimentadas con metanol difieren. En cuanto a la composición de costes del sistema, aproximadamente el 50% está relacionado con el balance de la planta, alrededor del 34% al MEA y el 16% a otros componentes de la pila. En consecuencia, la actividad investigadora se centra principalmente en el MEA y la optimización de sus métodos de producción industrial, pero la interacción del MEA con el campo de flujo da lugar a que se deba tener en cuenta la gestión del gas y el agua para obtener un buen equilibrio en la celda, ya que repercuten en la gestión del agua. Los electrolitos de membranas de polímero se basan principalmente en el ácido perfluorosulfónico. El más conocido de ellos es Nafion. El alto coste de las membranas a base de perfluorinato se debe principalmente al complejo proceso de fabricación, y este es un factor limitante en la reducción de costes. Por esta razón, se han dedicado muchos esfuerzos al desarrollo de materiales electrolíticos de alto rendimiento rentables durante el desarrollo de las PEMFC. Más recientemente, la membrana PBI dopada con ácido fosfórico se ha considerado un material prometedor para una membrana de alta temperatura, debido a su alta conductividad de protones a temperaturas de hasta 200 °C y su baja permeabilidad al metanol/etanol, que podría permitir aplicaciones de poli-combustible. Sin embargo existen problemas en cuanto su baja conductividad de protones a baja temperatura (importante para arranques en frío) y su baja solubilidad en oxígeno. La evolución de nuevos materiales poliméricos con menores costes de producción, mayor durabilidad y la capacidad de operar con menores niveles de humedad sigue siendo un tema de investigación de las PEMFC. Las prioridades de diseño de estas últimas son especialmente importantes; ya que el coste de la membrana contribuye al coste del MEA menos que el de la CL, el MEA representa aproximadamente un tercio del coste del sistema PEMFC, pero el precio de la membrana tiene poca influencia en el coste del sistema para el cliente final. La gestión del agua tiene una influencia significativa, tanto en diseño y desarrollo de la pila, y en el coste del balance de la planta; la durabilidad de la membrana influye fuertemente en el coste de producción de energía final, ya que una mayor durabilidad resulta en tiempos más cortos para recuperar la inversión en sistemas FC (reducción costes de mantenimiento y probabilidades de fallo). La CL es la parte más cara del MEA. Suele ser muy fina (alrededor de 10 μm) y consta de tres fases de estructuras interpenetradas y percoladas, con granos de un catalizador de metal soportado (generalmente Pt) para mejorar la velocidad de reacción y la conducción electrónica, un ionómero para la conducción iónica, y un vacío para el transporte de agua y gas reactivo. La CL contribuye a una parte significativa del coste del MEA porque el platino y varias de sus aleaciones son los catalizadores habituales tanto para la reacción de reducción del oxígeno (ORR) y la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR). Por consiguiente, la reducción de la carga de Pt y el desarrollo de catalizadores no basados en Pt son las prioridades en el desarrollo de las CL. Además de su coste, el Pt sufre envenenamiento por CO debido a la adsorción de CO en el sitio de reacción, causando graves pérdidas de rendimiento. En analogía con las membranas, un tema importante relacionado con las CL es su durabilidad. La CL es susceptible a la degradación del material durante la operación debido a la aglomeración del Pt o la pérdida de los sitios de

activación, ambos procesos se deben a la presencia de impurezas en los reactivos bloqueando los sitios del catalizador y del soporte del catalizador. La evolución de catalizadores nuevos y más estables es, por tanto, una línea importante de investigación en el campo de las PEMFC. Las BP contribuyen con una parte importante del coste y el peso de una FC; los canales de distribución de gas, las rutas de refrigerante y los canales de flujo generalmente se construyen en las BP, lo que crea la necesidad de los procesos de fabricación adecuados. Para las BP, el objetivo de peso es $<0,4 \text{ kg/kW}$ en 2020, mientras que su estado de desarrollo en 2010 fue fijado en $0,57 \text{ kg/kW}$, y los objetivos de coste se establecen en $\$3/\text{kW}$ para 2020. Hoy en día, las BP basados en grafito se utilizan en gran medida, porque el grafito es químicamente estable, ligero y con una adecuada conducción de electricidad y calor. Aquí, su fragilidad y los costes de fabricación son factores limitantes importantes; la investigación de materiales alternativos se ha establecido desde hace mucho tiempo, mirando metales como el aluminio, hierro, acero inoxidable, titanio y níquel como objetos de investigación intensa; otros materiales, como compuestos poliméricos, silicio (principalmente para micro-FC) y materiales a base de carbono, también se están investigando.

Las SOFC aparecen como una tecnología prometedora, debido a las altas temperaturas de funcionamiento y la flexibilidad en la gestión del combustible. Aunque normalmente se usa hidrógeno como combustible, ya que tiene una alta actividad electroquímica, las altas temperaturas de funcionamiento de las SOFC permiten el uso del monóxido de carbono como combustible junto con hidrógeno y el reformado interno de hidrocarburos. Actualmente las SOFC son la única tecnología electroquímica de estado sólido capaz de extraer energía de todos los enlaces químicos con hidrógeno, gas de síntesis, metano, biogás, gasolina, combustible para aviones y muchos otros combustibles. La utilización de dichos combustibles reducen considerablemente los costes de combustible y aumentan la viabilidad de la comercialización de las SOFC, especialmente para su adopción a corto plazo. Además, mediante las SOFC se consiguen eficiencias de cogeneración muy elevadas siendo la única tecnología capaz de lograr eficiencias de CHP del 90%. Además también se ha demostrado una eficiencia del 70% para un sistema basado en una SOFC que opera bajo las condiciones de la red eléctrica, el doble de eficiencia que la de una planta de energía fósil convencional. Finalmente, también se ha demostrado un funcionamiento continuo de unas 40000 h (unos 5 años) con una modesta degradación. A pesar de estos y de los interesantes avances de los últimos 10 años, siguen encima de la mesa una serie de desafíos para lograr su comercialización a gran escala. Las altas temperaturas de funcionamiento presentan tanto desventajas como ventajas, ya que restringen los materiales cerámicos que pueden utilizarse, de forma que dichos materiales deben poseer suficiente estabilidad para las condiciones oxidantes y reductoras, compatibilidad química con las distintas cerámicas empleadas y proporcionando una compatibilidad de expansión de varios componentes sobre el gran rango de temperatura además de asegurar una conductividad iónica de la membrana adecuada. La alta temperatura de funcionamiento también requiere largos tiempos de espera para los ciclos de calentamiento y enfriamiento, con el fin de minimizar las tensiones estructurales causadas por la expansión y contracción de los materiales en la celda, que se expanden y contraen a diferentes ritmos. Los componentes de las SOFC no son flexibles; en consecuencia, los costes de fabricación están relacionados no solo con la preparación de materiales y componentes, sino también con la arquitectura de la celda y de la pila. La forma del MEA debe ser realizada antes de su sinterización en el estado final sólido, y el sellado y las interconexiones deben estar diseñadas para la celda/pila específica. En consecuencia, el diseño de las pilas SOFC asume un papel muy importante en la reducción de costes. Por esta razón se han propuesto varios diseños: tubular, plano, monolítico. Cada arquitectura tiene ventajas e inconvenientes, tanto a la eficiencia operativa como a los procesos de

fabricación. En consecuencia, cada desarrollador de una SOFC ha diseñado su propia tecnología, y hay poca información disponible sobre los procesos complejos aplicados en la producción de estas pilas. La realización de estructuras capaces de compensar las tensiones térmicas mediante la fabricación de componentes delgados para reducir las limitaciones del transporte de masa, con mínimos problemas de sellado y fallas sigue siendo un desafío para la ingeniería de estos sistemas. En resumen, a pesar de la promesa y las ventajas de las SOFC, son varios los obstáculos que deben superarse antes de que las SOFC estén listas para su comercialización. Al igual que con las PEMFC, la mayor durabilidad y la reducción de costes son los principales objetivos de la investigación actual, pero las SOFC están menos evolucionadas que las PEMFC. Por tanto, se necesitan esfuerzos más sustanciales en investigación básica. Los problemas en el desarrollo de las SOFC incluyen: una mejora de la eficiencia sin el uso de catalizadores de metales preciosos, el desarrollo de catalizadores con mayores tolerancias a las impurezas del combustible, prevención de la desactivación del ánodo como resultado de la deposición de carbono cuando se utilizan combustibles a base de carbono, fiabilidad operativa a largo plazo y durabilidad, mejoras de sellado, costes de producción y optimización del balance de la planta. A pesar de los grandes avances en la tecnología FC en los últimos 10 años, la comercialización mundial de esta tecnología aún no es factible. Esto se debe a la necesidad de una mayor reducción de costes, así como a la falta de solución de problemas técnicos específicos. La comercialización prevista en los próximos años de dispositivos, automóviles y autobuses alimentados por FC, será principalmente compatible con fondos públicos; sin ese subsidio, una comercialización efectiva no se puede anticipar antes de 2025–2030. Las aplicaciones estacionarias son más eficaces, pero un mayor desarrollo y una reducción de costes siguen siendo necesarios. Al mismo tiempo, analizando el interés mundial por el despliegue de las energías renovables y la reducción del suministro de combustibles fósiles, el dúo hidrógeno-FC proporcionará posibles vías adicionales para la transmisión de energía, de la generación de energía mediante renovables hasta la utilización final del usuario. Por tanto, hidrógeno y FC no solo son una oportunidad de almacenamiento de energía, sino que también son fundamentales para las redes eléctricas y un motor del futuro desarrollo de una sociedad verde.

La elección de los diseños y especificaciones de funcionamiento de estos sistemas basados en pilas de combustible define los parámetros operacionales para cada sistema de pila de combustible respectivo y define los componentes del sistema o el balance de planta (BOP) que será la base de la estimación de los costes. Los requisitos funcionales para la pila dan lugar a la definición de la geometría de la pila y su tamaño (número de celdas por pila) que repercuten en el análisis de los costes de fabricación directos. Las especificaciones funcionales también se refieren a la potencia nominal del sistema. Operando a carga parcial resultaría en una eficiencia ligeramente mayor. Los diseños del sistema están pensados para ser de fidelidad media, y son representativos del combustible real de los sistemas de pilas de combustible para proporcionar una base para el cálculo de la estimación de costes. Como tal, este tratamiento no está dentro del alcance del proceso de modelado u optimización del diseño del sistema en términos de una gestión detallada de la presión, velocidad de flujo o balances térmicos detallados, sin embargo, los diseños son un punto de partida razonable para calcular los costes basados en comentarios de asesores de la industria que muestran los componentes clave del sistema, subsistemas, e interconexiones que son importantes para comprender la topografía del sistema para un análisis del cálculo de costes.

La vida total de estos sistemas basados en pilas de combustible se supone que es de aproximadamente 15 años actualmente y se prevé que aumente a 20 años en el futuro. Se supone que la vida de la pila será 20000 h a corto plazo y se proyecta duplicarla a 40000 h como objetivo marcado por la industria. Se ha valorado que la vida útil de los

componentes del subsistema varía de 5 a 10 años, esperándose vidas más largas en torno a unos 20 años en el futuro. El suministro directo de aire y una estrategia de enfriamiento de los gases de escape es utilizado para la refrigeración de la pila con un ahorro de los costes y un diseño de las especificaciones del balance de planta BOP. Para un análisis de la vida de estos sistemas es importante tener en cuenta la razón de reducción del sistema que se define como la relación entre la potencia máxima del sistema y su punto de funcionamiento más bajo a nivel práctico (por ejemplo, funcionando a 33 kW_e en un sistema de 100 kW_e se tiene una razón de reducción de 3:1). También es importante tener en cuenta la estrategia de refrigeración de la pila para todos los sistemas de cogeneración que se supone que es mediante circulación de agua líquida, consistente con ciclos de trabajo del sistema y la vida útil de la pila.

En los sistemas de cogeneración basados en pilas de combustible tipo PEM entre $10\text{--}100\text{ kW}_e$ y de forma general se encuentran entre un 24-28% de pérdidas parásitas incluyendo las pérdidas a través del inversor CC-AC que tiene un rendimiento aproximado de un 93% en todos los rangos de potencia del sistema. Las pérdidas parásitas adicionales son de compresores, soplantes y otras cargas parásitas, y se supone que son pérdidas directas de potencia en CC de salida de la pila de combustible. La temperatura de funcionamiento del sistema de refrigeración se establece en torno a los $50\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$ para todos los tamaños de sistema. La configuración del intercambiador de calor también puede depender de la demanda de la temperatura para las corrientes de calefacción, y de la ubicación exacta de los lazos de refrigeración y calefacción y del sistema específico. En el coste de la fase de utilización, el agua caliente es generada mediante la aplicación del calor residual con una mejora de la calefacción de los espacios como una posibilidad. En el caso del reformado de combustible, las corrientes de calor residual del ánodo y el cátodo pueden dirigirse al reactor del procesador de combustible. Se supone que la utilización total del combustible es de hasta el 95% para los sistemas de reformado del combustible con una etapa única para la utilización de combustible del 80%. Esto supone que se necesita un postquemador de combustible en el caso del reformado. Al voltaje de referencia de la celda en torno a 0.7 voltios, la eficiencia eléctrica neta es sobre el 32-33% (PCI) para los sistemas con reformado. La eficiencia del reformador de combustible se estima en un 75%. La eficiencia general total que se consigue es del 81 al 83% para el caso en que exista un gran sumidero de demanda de calor y representa la máxima eficiencia total del sistema. La utilización real del calor residual y la eficiencia total dependerá en gran medida del emplazamiento y la demanda para calefacción. Las especificaciones funcionales están definidas para funcionar a máxima potencia. Moverse lejos del punto de potencia máxima baja la densidad de corriente, el voltaje de la celda aumenta y por lo tanto mejora la eficiencia de la pila. La operación a carga parcial tiene mayor eficiencia pero menos potencia de salida. Para la tecnología PEM considerada aquí, el sistema es capaz de seguir la carga o es capaz de aumentar o bajar su nivel de potencia para seguir la demanda eléctrica hasta su razón de reducción límite. Esta flexibilidad del sistema es una ventaja para los sistemas basados en pilas de combustible tipo PEM de alta temperatura. Para el caso de sistemas de cogeneración basados en pilas de combustible tipo SOFC entre $10\text{--}50\text{ kW}_e$ con reformado del combustible cuando determina la potencia bruta del sistema se obtiene en general una pérdidas de potencia parásitas entre el 9-10% incluyendo las pérdidas debidas al inversor. Se supone que la eficiencia del inversor de CC a CA es del 95% y constante en todos los rangos de potencia del sistema. Las pérdidas parásitas adicionales son de compresores, soplantes y otras cargas parásitas y se supone que son pérdidas de potencia directas de CC de salida de la pila de combustible. La temperatura de funcionamiento del sistema de refrigeración se establece en torno a los $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ para todos los tamaños de sistema, con las mismas características comentadas para el caso comentado tipo PEM. Al voltaje de referencia de la celda sobre 0.8 voltios, la eficiencia

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

eléctrica es del 59% (PCI) para los sistemas con reformado. La eficiencia total general del sistema de cogeneración es del 84% y se considera un valor de referencia para el caso en el que exista una gran demanda de calor y representa la eficiencia máxima total del sistema.

Se debe realizar un análisis de costes del proceso de fabricación para cada uno de los componentes críticos del coste de la pila, a saber, la membrana recubierta de catalizador (CCM), la capa de difusión de gas (GDL), marco/sello MEA, las placas bipolares (BPP) y el montaje de la pila. Una lista de materiales con coste crítico se muestra en la tabla 21.

Tabla 21 – Lista de materiales críticos para la fabricación de una pila de combustible.

Material	Componente	Coste
Lámina de teflón (PFA)	CCM	$\$9.78m^{-2}$
Platino	CCM	$\$43608kg^{-1}$
Fibra de carbono	GDL	$\$9.80m^{-2}$
PTFE	GDL	$\$22.17kg^{-1}$
Polipropileno	BPP carbono	$\$1.597kg^{-1}$
Grafito	BPP carbono	$\$6.761kg^{-1}$
Negro de carbón	BPP carbono	$\$6.35kg^{-1}$
Carbono epoxy	BPP carbono	$\$97.38kL^{-1}$
SS316L	BPP metálica	$\$4kg^{-1}$
Nitruro de cromo(CrN)	BPP metálica	$\$50kg^{-1}$
Polietileno de naftaleno(PEN)	Marco/sello	$\$5kg^{-1}$
Propileno etileno fluorado (FEP)	Marco/sello	$\$10kg^{-1}$

El coste directo de fabricación de la pila frente al volumen de producción anual se muestra en la tabla 22 para sistemas de cogeneración basados en pilas de combustible tipo PEM con reformado del combustible. Esto proporciona una indicación de los potenciales costes futuros de estos sistemas basados en pilas de combustible PEM con una automatización continua de los procesos, economía de escala y aprendizaje. Cuando aumenta el volumen de producción, el coste de la pila disminuye de forma importante. La figura 165 muestra el desglose de costes de la pila de combustible PEM mediante el porcentaje relativo del coste de componentes de la pila de 50 kW_e para un volumen de

producción de 1000 unidades al año. La figura 166 muestra el desglose del coste de pila de combustible PEM por porcentaje relativo del coste de los componentes al coste de la pila general para sistemas de 50 kW_e .

Tabla 22 – Costes directos de fabricación de una pila de combustible PEM frente al volumen de producción anual.

Tamaño del sistema (kW_e)	100 pilas/año	1000 pilas/año	10000 pilas/año	50000 pilas/año
10	1340	497	333	284
50	596	352	272	239
100	466	313	249	219
250	377	279	231	203

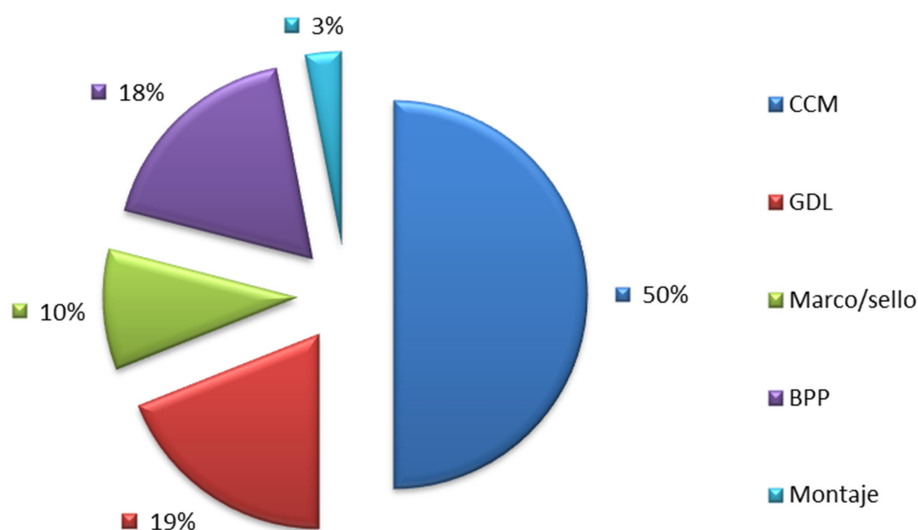


Figura 165 – Desglose de costes de la pila de combustible PEM mediante el porcentaje relativo del coste de componentes de la pila de 50 kW_e para un volumen de producción de 1000 unidades al año.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

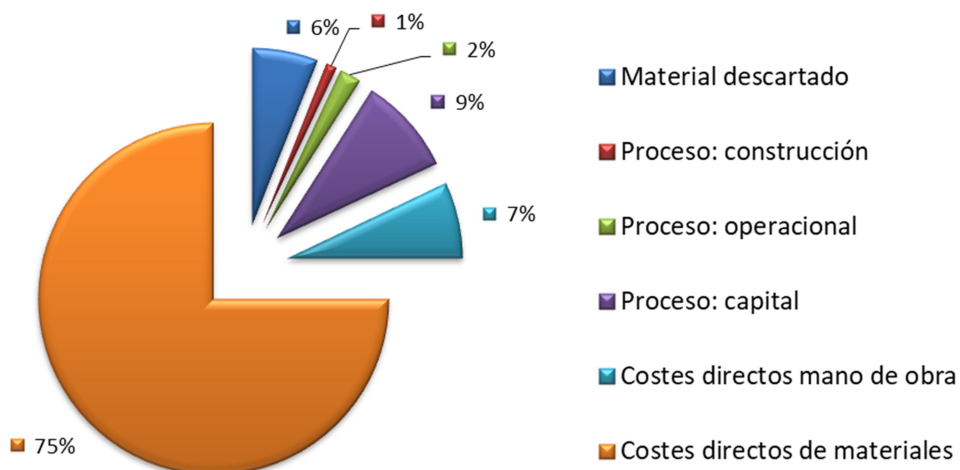


Figura 166 – Desglose del coste de pila de combustible PEM por porcentaje relativo del coste de los componentes al coste de la pila general para sistemas de 50 kW_e .

La figura 167 muestra el desglose de los costes directos de fabricación de la CCM en $\$/kW^{-1}$. La figura 168 muestra el desglose de los costes directos de fabricación de las BPP en $\$/kW^{-1}$; resaltando el porcentaje respecto a los costes directos totales.

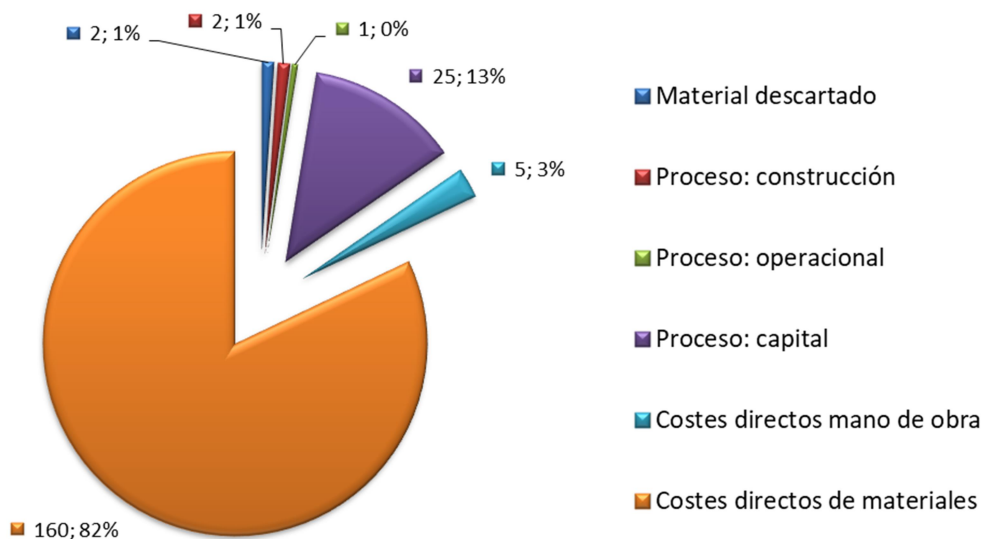


Figura 167 – Desglose de los costes directos de fabricación de la CCM en $\$/kW^{-1}$.

La tabla 23 muestra los costes de los componentes y los costes de los subsistemas para un sistema de cogeneración basado en pilas de combustible tipo PEM de 50 kW a una producción anual de 1000 unidades, y la tabla 24 establece un resumen de los costes del BOP para el mismo sistema PEM CHP. Los costes directos totales del sistema (pila más BOP) se muestran en la figura 168. Se prevé que los costes totales disminuyan en aproximadamente un 20% por cada factor de aumento de 10 en el volumen de

fabricación para un tamaño de sistema dado, mientras que aumentar el tamaño del sistema de 10 a 100 kW resulta en aproximadamente un 50% menos de coste. Hay que tener en cuenta que el precio de compra del cliente sería más alto que estos costes directos, dependiendo del margen corporativo para los costes generales y administrativos, ventas y marketing, investigación y desarrollo, costes de instalación y cualquier otra tarifa y coste (seguro, garantías). Un margen corporativo del 50% y un coste adicional de instalación nominal del 33% se asumen en este caso, y cualquier tarifa y coste adicional, por un coste del cliente que es aproximadamente el doble de los que se muestran en la figura 169.

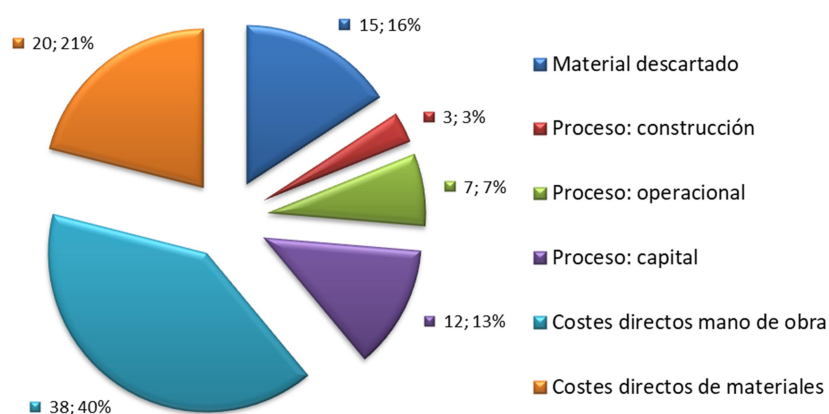


Figura 168 – Desglose de los costes directos de fabricación de las BPP en $\$/kW^{-1}$; % respecto a los costes directos totales.

Tabla 23 – Desglose del coste de los componentes del sistema CHP PEM.

Desglose de componentes del sistema CHP PEM	Coste (\$/kW)
Subsistema de procesado de combustible	366
Subsistema de suministro de aire	102
Subsistema de refrigeración	36
Subsistema de gestión térmica	79
Sistema de potencia	285
Subsistema de monitorización y control	98
Subsistema de componentes diversos	222
Total	1188

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Tabla 24 – Costes del balance de planta para el mismo sistema CHP PEM.

Tamaño del sistema (kW_e)	100 BOP/año	1000 BOP/año	10000 BOP/año	50000 BOP/año
10	2703	2177	1792	1612
50	1439	1188	982	881
100	1097	894	744	676
250	852	719	622	562

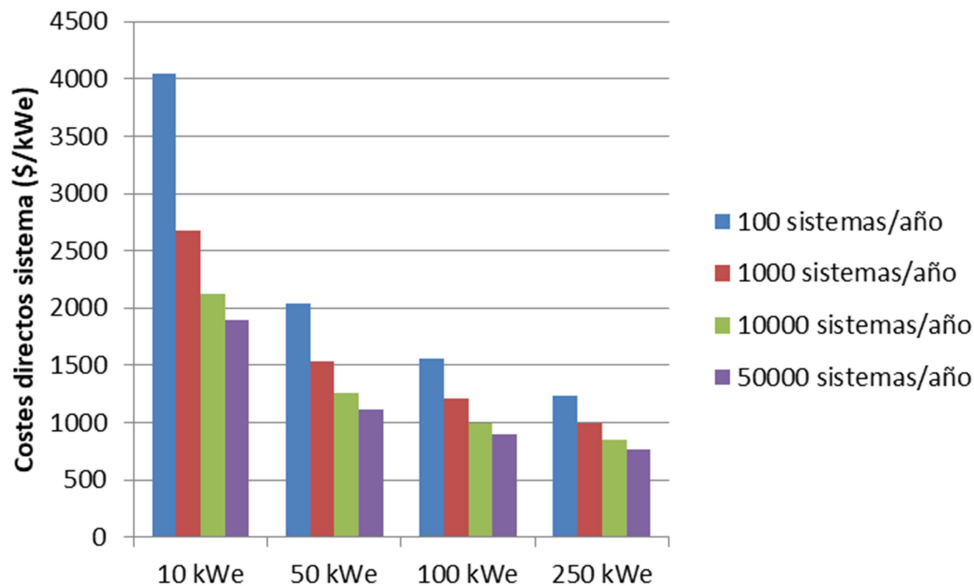


Figura 169 – Costes directos para sistemas basados en pilas de combustible PEM en función del tamaño del sistema y el volumen de facturación.

El modelado de externalidades que se realiza a continuación se basa en un sistema de 50 kW_e , y para un cliente para el que se estima un coste de \$4000/ kW_e con una producción anual de 1000 unidades por año. Partiendo de este dato se podría describir la salida de un modelo en el caso de un proyecto para una instalación comercial de un sistema de cogeneración basado en pila de combustible PEM bajo dos supuestos: una red eléctrica estática y una red eléctrica en evolución que se vuelve progresivamente más limpia tanto en carbono como en criterios de emisiones. Los valores de los beneficios de las externalidades para este sistema si se instalase en dos regiones diferentes se calculan usando como factores de emisión marginales, para la electricidad tomada de la red eléctrica y para el gas natural que es el combustible utilizado, los que aparecen en la tabla 25.

Tabla 25 – Factores de emisión marginales para la electricidad tomada de la red eléctrica para las regiones de estudio y para el gas natural.

	$t(CO_2)/kWh$	$t(CH_4)/kWh$	$t(N_2O)/kWh$	$t(NO_x)/kWh$	$t(SO_x)/kWh$
Electricidad (región 1)	$8.92 \cdot 10^{-4}$	—	—	$1.15 \cdot 10^{-6}$	$2.23 \cdot 10^{-6}$
Electricidad (región 2)	$8.13 \cdot 10^{-4}$	—	—	$7.5 \cdot 10^{-7}$	$2.6 \cdot 10^{-6}$
Gas natural	$1.81 \cdot 10^{-4}$	$1.71 \cdot 10^{-8}$	$3.41 \cdot 10^{-10}$	$1.51 \cdot 10^{-7}$	$9.21 \cdot 10^{-10}$

El beneficio de reducir las emisiones a través de la adopción del sistema de pila de combustible se puede traducir en dinero mediante factores de conversión que expresan el beneficio marginal de la reducción o abatimiento. Estos factores estiman el daño que una unidad del contaminante emitido causará si se libera en una ubicación concreta. Los factores de beneficio marginal de reducción o daño se muestran en las tablas 26 y 27 a nivel del suelo y a nivel de altura de chimenea, respectivamente, para las regiones estudiadas.

Tabla 26 – Beneficio marginal de abatimiento para emisiones a nivel del terreno.

	$\$/t - NH_3$	$\$/t - NO_x$	$\$/t - SO_2$	$\$/t - VOC$	$\$/t - PM_{2.5}$	$\$/t - PM_{10}$
Región 1	3808	70544	122325	30186	316990	13771
Región 2	10497	90199	169705	44959	471416	18335

Tabla 27 – Beneficio marginal de abatimiento a nivel de emisiones superior a la altura de la pila.

	$\$/t - NH_3$	$\$/t - NO_x$	$\$/t - SO_2$	$\$/t - VOC$	$\$/t - PM_{2.5}$	$\$/t - PM_{10}$
Región 1	3090	8252	23669	2256	23516	853
Región 2	5977	9052	27370	3531	36767	1213

Los factores de emisión directa recopilados de informes para las pilas de combustible permiten determinar razonables factores de emisión (tabla 28). Las emisiones de las pilas de combustible se modelan a nivel del suelo y se convierten en daños utilizando los factores de daño a nivel del suelo de las regiones estudiadas. El CO_2 , CH_4 y N_2O se convierten en CO_{2e} usando los factores de cambio a 100 años de 1, 21 y 310, respectivamente. Las masas totales de emisiones emitidas por la pila de combustible durante un año se calculan multiplicando cada factor de emisión en nuestras regiones por la potencia proporcionada por la pila de combustible. Las emisiones de la pila de

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

combustible son modeladas como emisiones a nivel del suelo y son convertidas a daños utilizando los factores de conversión específicos a nivel del suelo que se muestran en la tabla 26. Las emisiones de gases de efecto invernadero que se convirtieron en CO_{2e} utilizando un potencial de calentamiento global de 100 años se traducen en dinero asumiendo un coste social del carbono de $\$40/tCO_{2e}$.

Tabla 28 – Factores de emisión para pila de combustible tipo PEM.

Contaminante	$\$/t - NH_3$
CO_2	$5.43 \cdot 10^{-4}$
NO_x	$7.5 \cdot 10^{-9}$
SO_x	Despreciable
PM_{10}	Despreciable
VOC	Despreciable
CH_4	$5.6 \cdot 10^{-7}$
CO	$1.9 \cdot 10^{-8}$
N_2O	$6.5 \cdot 10^{-8}$

En base a la figura 170 los mayores beneficios por las externalidades se darán en la región 2. En ambas regiones se dan beneficios debido a los valores grandes de los factores de emisión de la red eléctrica. A partir de la figura 171 se puede analizar como esta metodología incorpora los impactos de la demanda de calefacción compensada por el sistema basado en pila de combustible, los créditos de carbono, las externalidades del medio ambiente y salud en un coste total nivelado de electricidad ($\$/kWh$). Este LCOE con los ahorros del coste total de propiedad se pueden comparar con el coste de referencia de la red eléctrica. Se muestra una reducción neta en ambos casos siendo más acusada en la región 2 debido a los ahorros por las externalidades debidas a la salud y medioambiente. De este modo se combina un modelo de la etapa de utilización del sistema de pila de combustible con un modelo de evaluación integrada del ciclo de vida y de las externalidades medioambientales y de salud. El coste total de la electricidad depende de la intensidad en carbono de la red eléctrica y del combustible para calefacción y agua caliente sanitaria desplazado por el sistema de pila de combustible y, por lo tanto, dependiente altamente de la situación geográfica. En general, este tipo de análisis de cuantificación del coste total de propiedad es importante para identificar las oportunidades clave para la reducción directa de costes, valorar plenamente los costes y los beneficios de la implantación del sistema basado en pila de combustible en estas aplicaciones estacionarias.

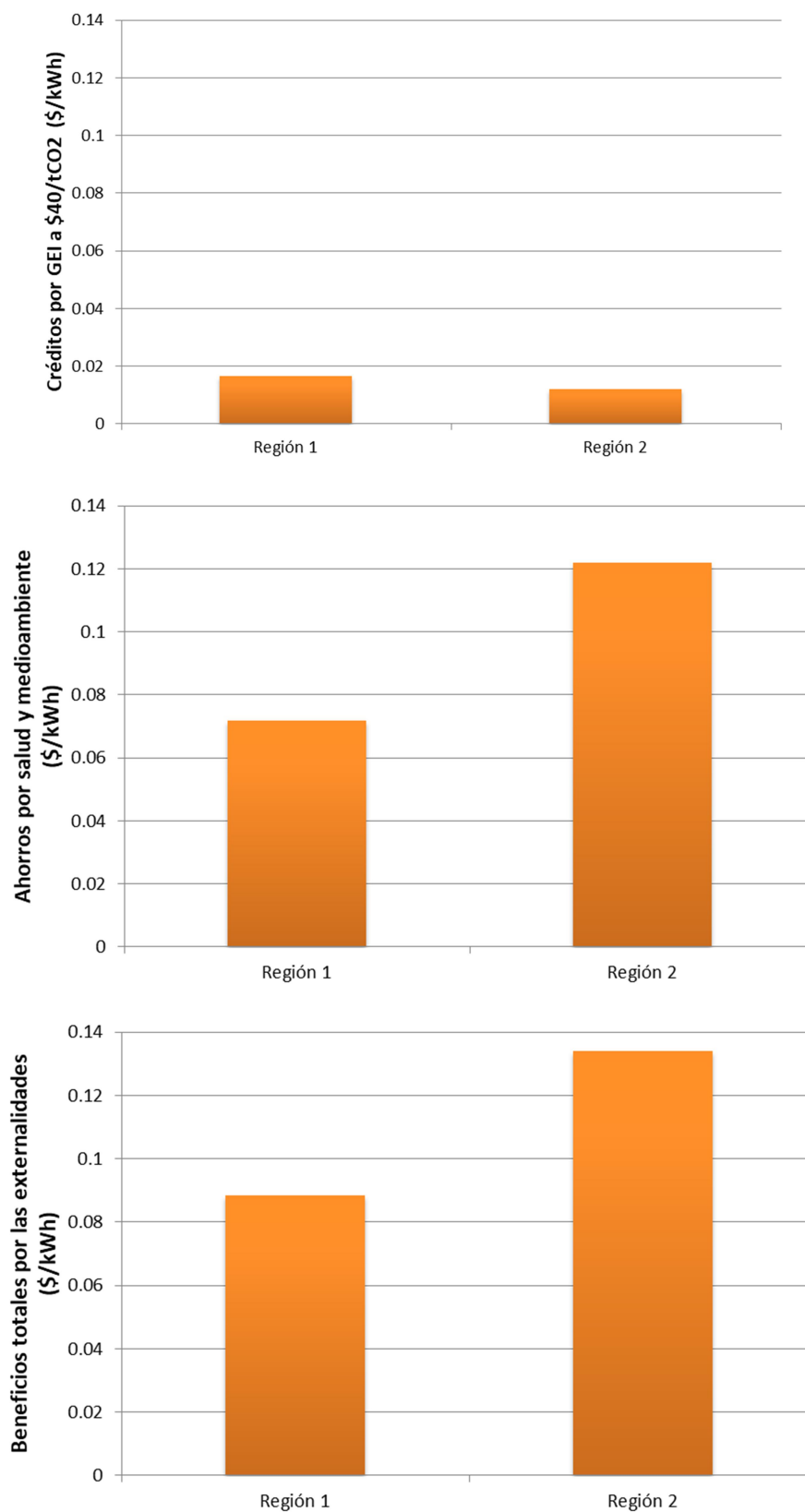


Figura 170 – Beneficios totales de las externalidades para un sistema de cogeneración basado en pila de combustible tipo PEM.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

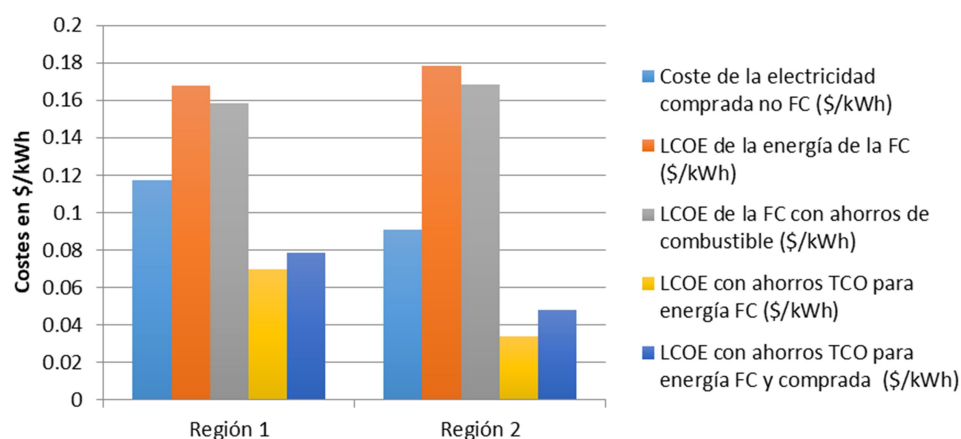


Figura 171 – Costes de electricidad para un sistema de cogeneración basado en pila de combustible tipo PEM de 50 Kw_e . El LCOE con ahorros TCO es más favorable en la región 2.

Tabla 29 – Resultados del modelo LCC y LCIA para un sistema CHP 50 Kw_e de pila combustible tipo PEM.

	Región 1		Región 2	
	No FC	FC	No FC	FC
Demanda total de electricidad (kWh/año)	419590	419590	424147	424147
Demanda total de calefacción (kWh/año)	174743		135869	
Demanda total de ACS (kWh/año)	127112		118971	
Energía generada anual por FC (kWh)		345368		345791
Calor generado anual por FC (kWh)		501840		502765
Fracción de FC de la demanda de electricidad		82%		82%
Coste de capital (\$/año)		19268		19268
Coste operación-mantenimiento (\$/año)		10361		10374
Mantenimiento programado (\$/año)		1000		1000
Coste de combustible FC (\$/año)		27285		30998
Coste de combustible calefacción (\$/año)	7780	4504	7450	3972
Coste energía eléctrica comprada (\$/año)	45374	6679	32104	4889
Cargo por demanda (\$/año)	3422	1937	6021	3460
Cargas fijas de electricidad (\$/año)	131	131	348	348
Coste total de electricidad (\$/año)	48927	66662	38743	70337
Coste total de la electricidad (\$/kWh)	0.117	0.159	0.091	0.166
Coste de la electricidad comprada (\$/kWh)	0.117	0.118	0.091	0.111
LCOE de la energía de la FC (\$/kWh)		0.168		0.178
LCOE de la FC con ahorros de combustible (\$/kWh)		0.158		0.168
LCOE con ahorros TCO para energía FC (\$/kWh)		0.070		0.034
LCOE con ahorros TCO para energía FC y comprada (\$/kWh)		0.078		0.048
Créditos TCO		0.089		0.134
Créditos ahorro combustible (\$/kWh)		0.009		0.010
f		0.82		0.82

En la tabla 29 se ofrecen los resultados del modelo de TCO aplicado a un sistema de cogeneración basado en pila de combustible tipo PEM de 50 Kw_e . En cuanto a la evaluación de costes para el modelo de pila de combustible tipo PEM de 50 Kw_e planteado para la instalación y en relación con un volumen de producción anual de 1000 sistemas/año el balance de planta contribuye con 1188 \$ y el coste para la pila es de 352 \$, de modo que los costes directos de fabricación ascienden a 1540 \$, por tanto, el balance de planta representa un 77% dentro de los costes directos totales para este sistema. Aplicando un margen de ganancia del 50% los costes de este modelo planteado son de 2310 \$ que se encuentran por encima pero no muy lejos de los objetivos marcados para este tipo de sistemas para el año 2020. Se espera una reducción de costes en relación a los costes directos de fabricación debido al aprendizaje, oportunidades de reducción de costes del balance de planta, mejora del rendimiento de la producción, aumento del volumen de producción, etc. Al contrario de esta posible situación, los beneficios de las externalidades por emisiones de gases de efecto invernadero y otros criterios contaminantes, que dan lugar a los créditos en los análisis del coste total de propiedad podrían disminuir a medida que la red eléctrica se vuelve más limpia, es decir con un mix de generación con mayor influencia de las energía renovables, y siempre asumiendo que el combustible suministrado al sistema sea el gas natural.

La producción y suministro de materiales utilizados para la fabricación tanto de la BOP como de la FC son responsables de una importante parte de las cargas ambientales generales asociadas con el sistema, por ejemplo, en las SOFC de tipo plano, la entrada de energía para la producción de materiales es casi 100 veces mayor que la energía utilizada durante la etapa de fabricación. En referencia a la SOFC tubular, el aporte energético para la producción de materiales y para el paso de fabricación son casi iguales debido al alto consumo de energía de los relativamente pocos procesos térmicos durante la fabricación, por ejemplo, la pulverización de plasma y la deposición de vapor electroquímica. El sistema de fabricación de SOFC planas se caracteriza a menudo por importantes ineficiencias de materiales, en términos de residuos de producción. La reutilización o el reciclaje de estos desechos pueden reducir las cargas asociadas con el suministro de materiales. En el análisis de la fabricación ánodo en diferentes soportes para SOFC planas dependiendo del tipo de proceso de fabricación existen variaciones en las emisiones y en el consumo energético, siendo menores para ambos cuando se utiliza itrio dopado con titanato de estroncio debido a la menor cantidad de energía que se utiliza en este caso. Las SOFC al analizarlas mediante un análisis del ciclo de vida tienen menores emisiones que las plantas de carbón y gas natural durante la etapa de utilización, pero superior a la central nuclear. Sin embargo, si se examina todo el ciclo de vida la SOFC tiene el perfil de emisiones más bajo. Al analizar los impactos medioambientales de las SOFC incluyendo todas las etapas desde el suministro de materias primas hasta la producción de electricidad y el fin del ciclo de vida, y al aplicarle varios tipos de combustibles como metanol obtenido a partir de combustibles fósiles y fuentes renovables, gas natural, biogás, e hidrógeno a partir de reformado, craqueo y electrólisis, los resultados mostraron que el uso de diferentes combustibles influye en los componentes del sistema y, en consecuencia, a los materiales de entrada y los impactos de la etapa de fabricación. En detalle, en términos de impactos ambientales, el sistema alimentado con hidrógeno es la mejor configuración durante esta etapa, ya que incluye solo el reformador, mientras que la opción del metanol, que incluye el reformador y el metanizador, es la peor configuración. Sin embargo, las diferencias están limitadas excepto para el indicador de potencial de agotamiento del ozono (ODP) (diferencias de alrededor del 25%). Los principales impactos causados por la etapa de fabricación son el potencial de acidificación (AP) y el potencial fotoquímico de creación de ozono (POCP), debido al uso de materiales para la producción de la pila y el componente de la unidad.

Sin embargo, la contribución de la fabricación al impacto total es menor que la contribución de las otras etapas. En detalle, considerando toda el ciclo de vida, la etapa de producción del combustible es el principal responsable de casi todos los impactos provocados por la generación eléctrica con SOFC (más del 90%), excepto para el potencial de calentamiento global (GWP) causado principalmente por la etapa de operación de la FC (alrededor del 83%). Los resultados destacan que, entre los diversos combustibles alternativos para las FC (gas natural, biogás, hidrógeno de reformado, craqueo y electrólisis, metanol), no se dispone de la mejor solución para todas las categorías de impacto, de forma que el bio-metanol y el hidrógeno producido del craqueo y la electrólisis son las mejores configuraciones si nos centramos en el GWP; el gas natural, biogás, el hidrógeno por craqueo y la electrólisis causan menores impactos en el POCP y el potencial de eutrofización (EP); el biogás producido a través de los lodos de depuradora se caracteriza por tener más beneficios medioambientales si se compara con el gas natural en relación a los AP y POCP. Los impactos ambientales de las pilas SOFC para la generación de energía eléctrica que resultan de un análisis del ciclo de vida revelan que las etapas de fabricación y el final de la vida útil (si se utiliza la incineración) son pequeños. Los impactos restantes (entre 89,9% y 97,8%) son causados por el funcionamiento del sistema. El principal contribuyente a los impactos de la etapa de fabricación (alrededor del 72%) es la pila a excepción de la situación de agotamiento de los metales; el 28% restante está asociado a la producción del BOP, en particular, causado por el ventilador de aire y el intercambiador de calor de aire. Los impactos de la fabricación de la pila son causados principalmente por el ánodo y las interconexiones, mientras que el cátodo y el electrolito tienen impactos muy pequeños debido a la pequeña cantidad de entradas de material en comparación con el ánodo y las interconexiones. La comparación entre sistemas basados en SOFC y motores alternativos diésel muestra que el potencial impacto ambiental de estos últimos es de tres órdenes de magnitud superiores. El POCP es la categoría de impacto con las mayores diferencias, debido a mayores emisiones de hidrocarburos. La sustitución de tecnologías tradicionales por sistemas basados en SOFC tiene un gran potencial en términos de reducción del impacto ambiental y en la salud humana de forma que sustituyendo los motores diésel por sistemas basados en SOFC, es posible una reducción del 64% al 99% de todos los contaminantes principales. La pila es el contribuyente más significativo a los impactos de la fabricación del sistema, principalmente causados por la electricidad y el cromo utilizado para los componentes de acero inoxidable utilizados en la fabricación de pilas. Además, la pila es la principal responsable del alto impacto de la etapa de operación, debido a su sustitución durante la vida útil del sistema (generalmente se sustituyen tres pilas). El final de la vida útil del sistema tiene impactos muy pequeños, principalmente debido a los créditos por el reciclaje de las interconexiones de cromo y acero. Los impactos energéticos y ambientales pueden reducirse reemplazando un sistema tradicional basado en una caldera de condensación para calefacción tomando la energía de la electricidad de la red con una SOFC. Si se analizan los tiempos de recuperación de la energía y el carbono comparando los dos sistemas, considerando los casos en que el carbón, el gas y un mix de generación de energía son desplazados por el sistema SOFC. Los índices de recuperación dependen del tipo de sistema reemplazado por el sistema SOFC, de modo que los tiempos de recuperación de la energía y el carbono son, respectivamente, de aproximadamente 1.5 y 0.75 años si la generación a carbón se desplaza, 2 y 1.7 al desplazar un mix de generación de energía eléctrica, y de 3.5 y 3.7 al desplazar generación eléctrica mediante ciclos combinados de turbinas de gas.

En el caso del sector de la automoción se considera que la producción convencional de los coches es responsable del 10 al 25% del GWP mientras que en los vehículos basados en pilas de combustible la contribución relativa es mayor porque los impactos

totales absolutos son menores y, por tanto, la importancia relativa de la producción es mayor, y la producción de vehículos basados en pilas de combustible conduce a mayores impactos ambientales debido al mayor peso y el uso de materiales catalizadores. El automóvil basado en pilas de combustible muestra prominentes reducciones de las emisiones de GEI si se apoya en la producción mediante vías innovadora de hidrógeno, como la electrólisis con electricidad generada a partir de energía renovable o la gasificación de biomasa. Para los vehículos basados en pilas de combustible de metanol fósil, no hay ventajas del GWP en comparación con los vehículos convencionales. Un análisis que se realiza desde el suministro de materias primas hasta el final del ciclo de vida encuentra que las emisiones atmosféricas de SO_x se emiten principalmente durante el procesamiento del gas natural necesario para la producción de metanol y otros combustibles necesarios para el refinado de platino y paladio. Además, otras emisiones (C_xH_y , CO_2 , COV , NO_x) son particularmente altas debido a la gran cantidad de combustibles utilizados para alimentar la pila de combustible y fabricar sus componentes. En cuanto a los impactos, el AP y el POCP son los más ecológicos, debido a las emisiones de SO_x del procesamiento de minerales metálicos, incluido el paladio y los insumos debidos al acero inoxidable y al cobre. El POCP es en gran parte el resultado de las emisiones de C_xH_y de la conversión del combustible. El GWP es causado principalmente por las emisiones de CO_2 de la conversión de combustible. Los impactos más insignificantes están relacionados con carcinógenos, depleción del O_2 en agua y el ODP. Un análisis similar muestra que la producción y la conversión de un biocombustible tiene el mayor impacto general, con el platino y el paladio reciclado que también tienen impactos importantes. Mediante el análisis del proceso de producción de las pilas de combustible tipo PEM se identificaron dos procesos clave en la producción de pilas, la minería de los materiales de la familia del platino, caracterizada por importantes impactos debido principalmente a las emisiones de SO_2 causadas durante el tratamiento pirometalúrgico del material y el suministro del grafito, particularmente intensivo en energía, en particular durante la etapa de grafitización en el proceso de fabricación y encolado en el caso del grafito natural. La evaluación de los impactos ambientales muestra que dos componentes son de gran importancia. El primer componente es el GDE que es el responsable del 74% del AP total y de más de la mitad del GWP. La fibra de carbono causa entre el 5-7% de los impactos ambientales; dado el bajo peso de las fibras, una parte considerable es causada por el alto consumo de energía del precursor de poliacrilonitrilo y su estabilización. El segundo componente es la placa, particularmente debido al consumo de electricidad para la impregnación de resina de la placa. Las placas de grafito contribuyen al 13% del GWP, en parte causado por la producción de grafito y en parte por el uso de un resina impregnante, frente al 17% del consumo eléctrico. La membrana no es muy relevante por el bajo consumo energético y el proceso de producción cerrado (por ejemplo, reciclaje de solventes). La producción de la fibra de carbono y el metilacrilato son los principales responsables de las emisiones de $COVNM$ (30% y 25%, respectivamente). En la comparación de la demanda de energía primaria, GWP y AP de una pila estacionaria con una móvil, en la primera se tienen impactos específicos (por kW) de 2-5 veces mayor que la segunda. Esto se debe principalmente a la mayor carga de materiales de la familia del platino, el mayor insumo de grafito y la densidad de potencia más baja con densidades de corriente más bajas. Sin embargo, los mayores impactos de la pila de combustible estacionaria por unidad de potencia (kW) son más que compensados por la vida útil más larga cuando se mueve hacia el impacto por unidad de energía (kWh). Una comparación de la producción de pilas móviles y su uso en un automóvil revela que el GWP y el consumo de recursos no renovables para la pila es del orden de una cuarta parte de las emisiones de la utilización del automóvil, mientras que el AP es comparable. En sistemas estacionarios, como sistemas de cogeneración que utilizan pilas de combustible, el impacto de la producción de pilas es mucho menos

relevante que en los sistemas móviles, la producción del sistema contribuye a menos del 13% de los impactos totales para la mayoría de categorías de impacto, asumiendo que no se reciclan los materiales de la familia del platino. En el caso del reciclaje, la contribución es inferior al 8%.

En el caso de las SOFC, la pila es responsable de una gran proporción de los impactos totales de la producción de pilas de combustible. Esto se debe en parte a la baja vida útil de la pila que debe sustituirse durante el funcionamiento del sistema. Analizando la contribución de la producción de la pila, dos componentes son relevantes: el electrodo de difusión de gas (GDE), responsable de una gran parte de la acidificación total y del GWP; en detalle, los metales del grupo del platino utilizados como catalizadores provocan una alta acidificación. La placa es la segunda componente más importante, especialmente debido al insumo de electricidad para la impregnación de resina de la placa.

Se puede identificar la eficiencia del sistema como un elemento clave que influye en los impactos ambientales de las SOFC. La variación en la eficiencia implica cambios en el inventario del ciclo de vida, en particular en el consumo de combustible y en las emisiones de CO_2 . En detalle, variando la eficiencia en un cierto porcentaje provoca una variación similar en los impactos ambientales, con signo opuesto (por ejemplo, a una reducción del 10% de la eficiencia sigue un aumento de los impactos ambientales de alrededor del 9% al 10%). Por lo tanto, mejorar la eficiencia en el sistema SOFC puede reducir el impacto ambiental, considerando también que el funcionamiento del sistema representa la mayor parte de los impactos generales. Además, la densidad de potencia de la celda tiene un impacto significativo en las cargas ambientales, ya que las densidades más altas reducen los requisitos para algunos de los materiales fundamentales y el procesamiento asociado a ellos.

Otro elemento fundamental es el tipo de combustible utilizado en el sistema especialmente para aplicaciones móviles. Diferentes factores son de relevancia para el LCA de los combustibles: (1) el vector de energía primaria tiene un alto impacto en el GWP y el uso de recursos abióticos, de modo que cambiar a portadores de energía primaria renovable reduce los impactos de las bajas entradas de energía fósil a lo largo de la cadena de producción; (2) las eficiencias e impactos del procesamiento; (3) los procesos ascendentes y descendentes, por ejemplo, diferentes requisitos para el transporte o distribución. Variando desde metanol derivado del gas natural hasta bioetanol y desde bioetanol a bio-metanol, los impactos ambientales debido a la producción y el uso del combustible pueden reducirse. Sin embargo, es importante tener en cuenta el impacto en el uso de la tierra debido al uso de biocombustibles, a menudo cultivados con un uso significativo de pesticidas, fertilizantes sintéticos y combustibles fósiles. Por tanto, el uso de la agricultura para la producción de biocombustibles parece ser una forma viable de reducir los impactos ambientales de los biocombustibles utilizados en las pilas de combustible. Además, la elección de un combustible influye en la configuración del sistema y los consiguientes impactos debidos a la etapa de fabricación. Por ejemplo, el uso de metano como combustible requiere un reformador, mientras que un se necesitan reformador y metanizador en el caso de una unidad alimentada con metanol. Además, la comparación de diferentes opciones de combustible debe tener en cuenta la contabilización del mix de generación eléctrica utilizado para la producción de combustible. Diferentes condiciones locales para el suministro de energía pueden influir en la conveniencia ambiental de los biocombustibles frente a combustibles fósiles. Por ejemplo, el biogás de lodos de depuradora producido en Alemania, considerando el mix eléctrico alemán, muestra un mejor desempeño para cada categoría de impacto examinada con respecto al mix europeo promedio. Además, la mezcla de electricidad utilizada durante la etapa de fabricación es una cuestión clave importante en

el cálculo del impacto. Evaluar la influencia del mix de generación de electricidad durante la etapa de fabricación es de suma importancia y es de gran influencia que tipo de las tecnologías es empleada en la generación de electricidad; en particular, cuanto más carbón se utiliza en una región, mayor será el impacto ambiental para esa región. En referencia a las PEMFC, el uso de platino y paladio puede influir en sus impactos ambientales. De hecho, se necesita una cantidad considerable de combustible para procesar minerales de platino y paladio durante la producción. El reciclaje puede reducir significativamente estos valores. El uso de paladio reciclado reduce los impactos del sistema en un 57%. Sin embargo, reciclar paladio aumenta la cantidad de emisiones de hidrocarburos debido a los materiales, la energía, y el transporte necesario en el proceso de reciclaje del paladio. El uso de la membrana de polímero en cada unidad de celda puede causar preocupaciones especiales durante el desmantelamiento o el reciclaje. Generalmente, el reciclaje es difícil y se recomienda la incineración, aunque en algunos casos, se debe tener cuidado de separar los materiales difíciles como el *Pd* usado con las membranas orgánicas antes de incinerarse. Hay pequeñas cantidades de materiales especiales que requieren de cuidados; el más importante es el *Pt* que se utiliza como catalizador en cada electrodo. Provoca impactos fuertemente negativos debido a las emisiones durante su extracción y purificación, particularmente en las plantas de los países subdesarrollados con inferior capacidad de tecnologías ambientales. El efecto de estos impactos se puede reducir si el *Pt* es recuperado y reutilizado.

Como alternativa a los vehículos convencionales con motor de combustión interna, varios vehículos han sido desarrollados, impulsados por opciones más ecológicas. El vehículo eléctrico de pila de combustible es solo un tipo de vehículo eléctrico. Entre los diversos tipos de vehículos eléctricos, las configuraciones más importantes son:

- Vehículo eléctrico (EV). El tren motriz del vehículo funciona solo con electricidad almacenada en una batería.
- Vehículo eléctrico híbrido (HEV). Los HEV combinan un tren motriz de combustión interna convencional con un sistema de propulsión eléctrica. Dependiendo de la capacidad del tren de potencia eléctrico para propulsar el vehículo, hay principalmente dos grados de hibridación. Los vehículos totalmente híbridos pueden funcionar independientemente del motor de combustión. Los híbridos ligeros siempre necesitan que el motor convencional esté encendido, incluso cuando el motor eléctrico está en marcha. Un tipo especial de HEV es el vehículo eléctrico híbrido enchufable (PHEV). Este tipo de vehículos están equipados con baterías que se pueden cargar conectándose a una fuente de energía eléctrica externa como la red eléctrica.
- Vehículo eléctrico de pila de combustible (FCEV). Tienen un tren de potencia sustancialmente eléctrico, donde la electricidad es proporcionada por una pila de combustible que funciona con hidrógeno.

En general, los vehículos equipados con sistemas eléctricos, ya sean puros o híbridos, son más silenciosos y emiten menos gases contaminantes a la atmósfera a nivel de vehículo que los de combustión interna convencionales. Sin embargo, las emisiones durante la generación de electricidad para el vehículo pueden ser más altas que las emisiones emitidas durante la conducción habitual del vehículo con motor de combustión interna. Debido a la reducida autonomía de conducción de los vehículos eléctricos, en una economía basada en el hidrógeno pueden coexistir EV y FCEV, cada uno cubriendo diferentes rangos. Los vehículos eléctricos se utilizarían para distancias de conducción inferiores a 200 *km* mientras que los vehículos eléctricos de pila de combustible se utilizarían para trayectos superiores. Tal contraste también se debe a las diferencias en los tiempos de carga o repostaje, las baterías son lentas al cargar mientras que el reabastecimiento de hidrógeno desde un punto de suministro adecuado es muy rápido.

Sin embargo, el desarrollo de puntos de carga más rápidos, o de algún sistema de intercambio de baterías, podría inclinar la balanza hacia los vehículos eléctricos. En un FCEV, se pueden usar varios combustibles para alimentar la celda de combustible. Dicho vehículo puede incorporar un pequeño reformador para producir hidrógeno a partir de gasolina, nafta, metanol o diesel. Esto podría permitir el diseño de un modelo energético basado en hidrógeno sin la compleja infraestructura necesaria para el hidrógeno puro. El manejo también sería más seguro y más eficaz. Sin embargo, este tipo de vehículos es muy complejo, emite gases de efecto invernadero, y trae la complejidad debida a un sistema adicional a bordo (peso adicional, amplias dimensiones, control complejo). Además, los procesos de reformado también son lentos para ser implementados eficientemente a nivel de vehículo, y cumplir con la potencia esperada. Con las tecnologías de hidrógeno actuales de última generación, los vehículos de hidrógeno puro son los que más probablemente se prefieran en un cambio de modelo hipotético. Existen fundamentalmente dos tipos de vehículos eléctricos de pila de combustible: (1) vehículos eléctricos de pila de combustible simple que solo utilizan hidrógeno para impulsar el vehículo, (2) vehículos eléctricos de pila de combustible híbrida que funcionan con otros elementos además del combustible que contiene hidrógeno (por ejemplo, baterías cargadas desde la red). En ambos se integran al menos los siguientes sistemas:

- Procesador del combustible.
- Pila de combustible, usando sobre todo las de tipo PEMFC.
- Motor eléctrico.
- Unidad electrónica de control.
- Acumuladores o baterías.
- Tanque de combustible.

Además de los sistemas anteriores, los vehículos eléctricos híbridos de pila de combustible también integran algunos sistemas de generación de energía para suministrar energía al vehículo cuando la celda de combustible no está trabajando. Tanto en HFCEV como en FCEV, también hay otros sistemas auxiliares necesarios para el correcto funcionamiento del vehículo (por ejemplo, sistemas de refrigeración para extraer calor de la pila de combustible, compresores para aire acondicionado, sistemas de iluminación, etc.). Como en otro tipo de vehículos, el frenado regenerativo permite recuperar parte de la energía cinética cuando el vehículo se frena.

¿Qué cantidad de hidrógeno se necesitaría para reemplazar sin problemas todos los vehículos por vehículos eléctricos de pila de combustible tipo PEM? Responder a esta pregunta requiere el conocimiento de la cantidad de energía que debe llegar a la rueda del FCEV para imitar al tráfico actual. Necesitamos estimar la eficiencia de tanque a la rueda η_{TTW} de los vehículos de hidrógeno. Entre otros factores, dicha eficiencia depende de la forma en que se almacena el hidrógeno en el coche. Existen fundamentalmente tres métodos para almacenar hidrógeno, como gas comprimido en recipientes presurizados, como líquido en tanques con aislamiento térmico, o formando un compuesto sólido con otros elementos. El último no está disponible comercialmente todavía y necesita más I+D antes de ser implementado en un vehículo, por lo tanto, para el análisis nos centraremos en las dos primeras opciones, recipientes presurizados y almacenamiento de líquidos en depósitos térmicamente aislados. Cada tecnología de almacenamiento determina una configuración del vehículo diferente y la eficiencia del tanque a la rueda varía ligeramente de una configuración a la otra. Las figuras 172 y 173 muestran los diferentes procesos realizados que incurrir en pérdidas de energía por almacenamiento gaseoso y líquido. Cada proceso define una eficiencia energética que permiten la evaluación de la eficiencia de un tanque a una rueda (TTW). Todos los elementos que intervienen en el tren de fuerza FCEV se recogen junto a sus eficiencias energéticas en la tabla 30. Hay que tener en cuenta que para los vehículos equipados con recipientes de hidrógeno gaseoso, el

rendimiento del vehículo es ligeramente mejor que para aquellos equipados con tanques de hidrógeno líquido. No obstante, como el hidrógeno líquido proporciona un rango de conducción más alto que el hidrógeno gaseoso para la misma unidad de volumen, el almacenamiento de líquidos se señala como el mejor candidato para el futuro.

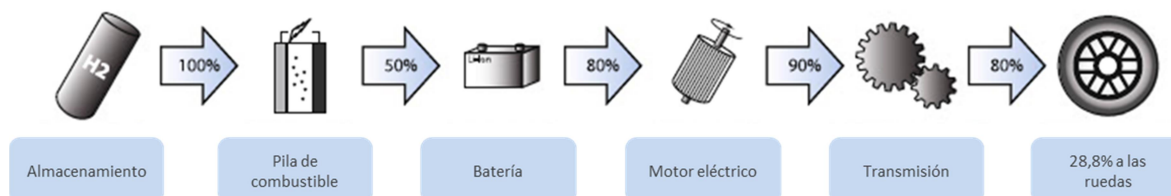


Figura 172 – Eficiencia TTW de FCEV con almacenamiento de hidrógeno gas.

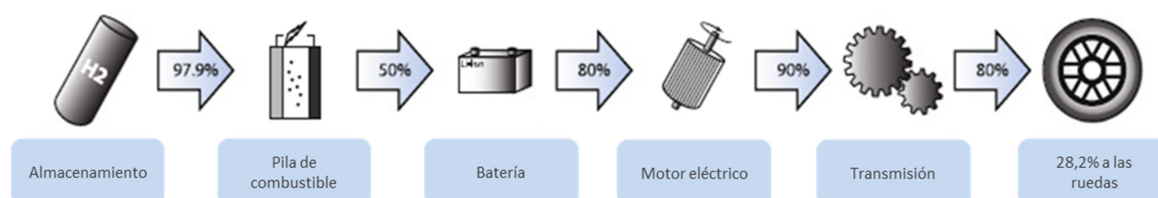


Figura 173 – Eficiencia TTW de FCEV con almacenamiento de hidrógeno líquido.

Tabla 30 – Desglose de eficiencias TTW de FCEV.

Almacenamiento como hidrógeno gas		Almacenamiento como hidrógeno líquido	
Elemento	Eficiencia	Elemento	Eficiencia
Almacenamiento como gas	1	Almacenamiento como líquido	0.979
Consumo FC	0.5	Consumo FC	0.5
Batería	0.8	Batería	0.8
Motor eléctrico	0.9	Motor eléctrico	0.9
Transmisión	0.8	Transmisión	0.8
Total	0.288	Total	0.282

Las tecnologías de producción, entrega y almacenamiento, incluso a nivel de vehículo, varían de un escenario a otro de acuerdo con consideraciones técnicas y el desarrollo proyectado de las tecnologías de hidrógeno. En el actual mix de generación de hidrógeno, y en particular teniendo en cuenta el desglose de las eficiencias de la cadena para la obtención del hidrógeno a partir del gas natural donde la extracción tiene una eficiencia del 0.957, el procesado y desulfuración del 0.972, el transporte al punto de

reformado del 0.95, considerando una eficiencia del SMR del 0.8, del proceso PSA del 0.85, se obtiene una eficiencia total para todo la cadena del 0.601. Si consideramos el transporte por camión de modo que las eficiencias de la licuefacción del gas es de 0.65, del mismo transporte del 0.972, de la vaporización y compresión del 0.8, del almacenamiento gaseoso y de la estación de servicio del 1, del dispensado del 0.989, la eficiencia total de esta cadena de transporte por camión es del 0.5. Si aplicamos la eficiencia antes descrita para del tanque a la rueda del 0.288 para vehículos FCEV con almacenamiento gaseoso del hidrógeno obtenemos una eficiencia energética global del pozo a la rueda del 8.65%. La manipulación del hidrógeno se produce principalmente en fase líquida, con pérdidas del 2,8% que se consideran durante el transporte por camión y del 1,1% durante la dispensación del hidrógeno que no hemos tenido en cuenta. En el caso de la obtención del hidrógeno mediante electrólisis del agua con la aplicación de electricidad de una fuente de energía renovable cuya generación tiene una eficiencia del 0.4, con una red de transporte de energía eléctrica con una eficiencia del 0.985, considerando la eficiencia de la electrolisis del 0.7, obtenemos una eficiencia energética global para esta vía del 0.276. Si aplicamos la eficiencia antes descrita para del tanque a la rueda del 0.288 para vehículos FCEV con almacenamiento gaseoso del hidrógeno obtenemos una eficiencia energética global del pozo a la rueda del 7.95%. Si el transporte fuese por tubería después de una etapa de licuefacción con eficiencia del 0.65, eficiencia del transporte por tuberías del 0.991, con eficiencia del almacenamiento gaseoso y en la estación de servicio del 0.997, con eficiencia del dispensado del 0.989, obtendríamos una eficiencia total para esta cadena del 0.635 que aplicada nos modificaría los valores anteriores.

5.3. Evaluación general de la eficiencia energética, económica y medioambiental de la economía del hidrógeno.

El creciente interés actual en el uso generalizado de hidrógeno para sistemas de energía limpia se basa en gran medida en dos características primordiales: 1) el hidrógeno se puede utilizar sin emisiones directas de contaminantes atmosféricos o gases de efecto invernadero; y 2) se puede fabricar a partir de una variada gama de fuentes de energía bajas en carbono, que incluye la producción de electricidad renovable, a partir de la biomasa y nuclear. La producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles también es posible, pero se tiene que combinar con la captura, uso y almacenamiento (CCUS) y mitigando las emisiones durante la extracción y el suministro de combustibles fósiles.

De forma general, el hidrógeno puede contribuir a un futuro energético sostenible y resiliente de dos formas:

- Las aplicaciones existentes de hidrógeno pueden alimentarse con hidrógeno obtenido a través de métodos de producción limpia alternativos y de un conjunto más variado de fuentes de energía.
- El hidrógeno se puede utilizar en un variado número de nuevas aplicaciones como alternativa a los actuales combustibles, o como de forma complementaria al mayor uso de la electricidad en estas aplicaciones.

En estos casos, como en el transporte, la calefacción, la producción de acero y la electricidad, el hidrógeno puede usarse en su forma pura o transformarse en combustibles a base de hidrógeno, como el metano o gas natural sintético (SNG), los combustibles líquidos sintéticos, el amoníaco y el metanol. El hidrógeno empieza a tener un interés tanto a nivel internacional como transectorial, incluso en la época del reciente e impresionante progreso de otras tecnologías energéticas bajas en carbono, como las baterías y las renovables. Según ha ido disminuyendo el coste de estas tecnologías de

hidrógeno junto con la intención de mitigar el cambio climático y la contaminación del aire, la comprensión del papel potencial del hidrógeno como un complemento flexible para la electricidad ha ido mejorando. Si bien actualmente las inversiones realizadas siguen siendo bajas en relación con la escala del sistema energético y por tanto los desafíos a abordar son significativos, el nivel actual de atención ha establecido una gran oportunidad para la acción política y del sector privado. Hay cuatro razones principales para este cambio:

- Unas mayores reducciones de emisiones, de forma que el hidrógeno puede contribuir a cumplir, especialmente en los sectores donde es más complicada esta misión.
- Adicionalmente el hidrógeno puede contribuir a la consecución de más objetivos políticos.
- El hidrógeno puede contribuir a que se produzca un crecimiento continuo y de forma más rápida de la electricidad renovable.
- El hidrógeno puede beneficiarse de conocimientos alentadores de desarrollo y promoción de tecnologías de energía limpia.

El hidrógeno no es una fuente de energía sino un portador de energía, lo que significa que las funciones a desarrollar por él son parecidas a las de la electricidad. Tanto el hidrógeno como la electricidad pueden obtenerse por diferentes tecnologías y fuentes de energía. Ambos son versátiles y se aprovechan en diferentes aplicaciones. No se producen gases de efecto invernadero, partículas, óxidos de azufre ni ozono a nivel del suelo a través del uso del hidrógeno o la electricidad. Si el hidrógeno se consume en una pila de combustible, a la salida, su emisión no es nada más que agua. Pero, tanto el hidrógeno como la electricidad pueden provocar una alta intensidad de CO_2 al inicio del proceso si tanto uno como otra se producen a partir de combustibles fósiles como el carbón, petróleo o gas natural. Este inconveniente puede superarse mediante el uso de energías renovables o nuclear como entrada de energía primaria, o equipando a las plantas basadas en combustibles fósiles con CCUS. La diferencia fundamental entre el hidrógeno y la electricidad es que el primero es un portador de energía química, compuesto de moléculas y no solo de electrones. En esto se basan todas las razones de por qué el hidrógeno podría utilizarse como la electricidad en algunas situaciones y viceversa. La energía química es ventajosa porque se puede almacenar y transportar de forma estable, como se hace actualmente con el petróleo, carbón, biomasa y gas natural. Las moléculas pueden almacenarse durante tiempos prolongados, transportarse por el mar en barcos, introducirse en calderas de combustión para producir altas temperaturas y usarse en las infraestructuras existentes y modelos comerciales que se aplican a los combustibles fósiles. Debido a su naturaleza de portador químico, el hidrógeno también puede asociarse con otros elementos como el carbono y el nitrógeno para dar lugar a combustibles mejores en su manipulación y pueden destinarse como materia prima en la industria, lo que también redundaría en una reducción de las emisiones. Sin la utilización del hidrógeno, un sistema energético descarbonizado basado principalmente en electricidad se basaría mucho más en el flujo eléctrico. Los sistemas de energía basados en el flujo eléctrico evolucionan en tiempo real, depende del equilibrio entre la oferta y la demanda, deben desplazar la energía a grandes distancias y pueden sufrir interrupciones en el suministro. La energía química del hidrógeno puede aportar una energía almacenada contribuyendo de forma significativa a la resiliencia del sistema energético.

Todos los vectores energéticos, incluidos los combustibles fósiles, experimentan pérdidas de eficiencia cada vez que se producen, convierten o se usan. En relación con el hidrógeno, estas pérdidas pueden ir generándose a través de las diferentes etapas en la cadena de valor. Después de transformar la electricidad en hidrógeno, se puede almacenar, transportar y convertir posteriormente de nuevo en electricidad mediante una

pila de combustible, lo que ocurre es que la energía que se entrega puede estar por debajo del 30% de la electricidad inicial. Esto se traduce en que el hidrógeno es más caro que la electricidad o el gas natural que se usan para su obtención. Pero, en una situación en la que no se produzcan restricciones en suministro de energía y teniendo en cuenta siempre las emisiones de CO_2 , la eficiencia puede ser analizada como una cuestión económica, dicho análisis debe tener en cuenta toda la cadena de valor. Lo importante en este sentido es que el hidrógeno puede usarse con una eficiencia mucho mayor en algunas aplicaciones y es capaz de que en su producción no se emitan gases de efecto invernadero. El hidrógeno se puede utilizar en su forma pura como portador de energía o como materia prima industrial. También se puede asociar con otros productos para generar lo que se conoce como combustibles y materias primas a base de hidrógeno. Los combustibles y materias primas a base de hidrógeno se pueden desarrollar mediante hidrógeno obtenido de cualquier fuente, ya sea electricidad, biomasa o combustibles fósiles, y pueden usarse en aplicaciones como motores, turbinas y procesos químicos. Incluyen productos derivados tales como metano sintético, combustibles líquidos sintéticos y metanol, todos los cuales requieren de carbono junto con hidrógeno. También se puede incluir el amoníaco, que se puede usar como materia prima química o como combustible, y que se obtiene combinando hidrógeno con nitrógeno.

Power-to-X es un término que se usa de forma habitual para denominación de la transformación de electricidad en otros portadores de energía o productos químicos, como podría ser el caso del hidrógeno producido por la electrólisis del agua. La X puede ser cualquier combustible, producto químico, energía o calor resultante. El concepto power-to-gas está relacionado a la producción de hidrógeno electrolítico o metano sintético que se obtiene a partir de hidrógeno asociado con CO_2 . De la misma forma, power-to-liquids se refiere a la producción de combustibles líquidos. Juntos, los combustibles a base de hidrógeno que se basan en el hidrógeno electrolítico se llaman a veces electrocombustibles o, en el caso de que la energía aportada sea la solar, combustibles solares. A lo largo de estos últimos años se han utilizado colores para referirse a diferentes fuentes de producción de hidrógeno. Negro, gris o marrón se refieren a la producción de hidrógeno a partir de carbón, gas natural y lignito respectivamente. El azul se usa en relación con la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles con emisiones bajas de CO_2 debido a la implementación de tecnologías CCUS. Verde es el color que se aplica a la producción de hidrógeno a partir de electricidad proveniente de fuentes renovables. En general, no se han definido los colores para el hidrógeno a partir de la biomasa, nuclear o procedente de un variado mix de generación de la red eléctrica. Como los impactos ambientales de cada una de estas vías de producción cambian considerablemente según la fuente de energía, la región y el tipo de tecnología CCUS aplicada, esta metodología de asociación de un color no tiene mucho sentido en trabajos como éste.

El hidrógeno contiene más energía por unidad de masa que el gas natural o la gasolina, por lo que puede ser aplicado como combustible en el transporte. Sin embargo, el hidrógeno es el elemento más ligero y, por lo tanto, tiene una baja densidad energética por unidad de volumen. Por tanto, se deben mover mayores volúmenes de hidrógeno para satisfacer demandas de energía idénticas si se compara con otros combustibles. Se puede solucionar este inconveniente mediante el uso de tuberías más grandes o de flujo más rápido y almacenamientos mayores. El hidrógeno se puede comprimir, licuar o transformar en combustibles a base de hidrógeno que tienen una mayor densidad de energía, pero siempre en base a un consumo de algo de energía, tanto para la conversión como en la posterior reconversión. Al igual que otros portadores de energía, el hidrógeno presenta ciertos riesgos para la salud y de seguridad cuando se pasa a usar a gran escala. Estos inconvenientes pueden ralentizar el despliegue de esta nueva tecnología energética si los riesgos no se comunican y gestionan bien. Como gas ligero

de moléculas pequeñas, el hidrógeno requiere de equipos y procedimientos especiales para manejarlo, siendo capaz de difundirse en algunos materiales, incluidos algunos tipos de hierro y tuberías de acero, aumentando así su probabilidad de fallo. También es más fácil que atravesase las juntas de sellado y conectores que las moléculas más grandes, como el gas natural. El hidrógeno es un gas no tóxico, pero su alta velocidad de llama, amplio rango de ignición y baja energía de ignición lo hace altamente inflamable. Este peligro se disminuye en parte por su alta flotabilidad y difusividad, de modo que se disipa rápidamente. Tiene una llama que no es visible a simple vista y es incoloro e inodoro, lo que hace difícil que las personas detecten incendios y fugas. Existen ya muchas décadas de experiencia en el uso de hidrógeno industrialmente, incluso en grandes tuberías de distribución, y por tanto, existen protocolos para el manejo seguro en estos emplazamientos, y también existen normas para la infraestructura de repostaje de hidrógeno.

El hidrógeno se puede producir utilizando una variedad de fuentes de energía y tecnologías. La producción actual del hidrógeno de forma global está dominada por el uso de combustibles fósiles. El hidrógeno electrolítico, es decir, hidrógeno producido a partir del agua y la electricidad es una parte muy pequeña. Los costes en disminución de las energías renovables, en particular, la energía solar fotovoltaica y la eólica, han despertado el interés en la electrólisis del agua para la producción de hidrógeno y también en una mayor conversión de ese hidrógeno en combustibles a base de hidrógeno o materias primas, como hidrocarburos sintéticos y amoníaco, que son más compatibles que el hidrógeno con la infraestructura existente. El gas natural es actualmente la principal fuente de producción de hidrógeno seguida del carbón. El petróleo y la electricidad representan el resto de la producción. La dependencia del gas natural y el carbón significa que la producción de hidrógeno genera actualmente emisiones de CO_2 significativas, muchas de las cuales son liberadas a la atmósfera.

El reformado es el método más extendido para producir hidrógeno a partir de gas natural. Existen tres métodos: reformado con vapor (usando agua como oxidante y una fuente de hidrógeno), oxidación parcial (usando oxígeno en el aire como oxidante), o una combinación de ambos llamado reformado autotérmico (ATR). El reformado con vapor se utiliza para extraer hidrógeno del gas natural y con menos frecuencia, a partir de gas licuado de petróleo y nafta. La oxidación parcial se utiliza para extraer hidrógeno de fuel oil pesado y carbón. En todos los casos, se obtiene un gas de síntesis compuesto principalmente de monóxido de carbono e hidrógeno, que posteriormente se convierte en hidrógeno y CO_2 , siendo el hidrógeno puro el producto principal. Otros procesos incluyen la gasificación, donde la materia prima, como carbón o biomasa, se convierte en un gas de síntesis que luego se transforma en hidrógeno y CO_2 , y la electrólisis, donde el hidrógeno se produce al dividir el agua en hidrógeno y oxígeno. Aunque conocida desde hace mucho tiempo, la electrólisis tiene una contribución baja en la producción total de hidrógeno en la actualidad, y siendo principalmente en la industria cloroalcalina donde el hidrógeno es un subproducto. Es casi seguro que el SMR siga siendo la tecnología que domine la producción de hidrógeno a gran escala a corto plazo debido a que es muy favorable en términos económicos y al gran número de plantas de SMR en funcionamiento actualmente. Las tecnologías CCUS se puede aplicar tanto a la producción de hidrógeno mediante SMR como al ATR. Usando CCUS en las plantas SMR es posible llevar a cabo una reducción de las emisiones de carbono de hasta un 90%, si se aplica tanto al proceso de producción como a los gases que se emiten en la generación de vapor. Varias plantas de SMR-CCUS ya están operativas actualmente. Existen varias maneras mediante las que se puede capturar el CO_2 en las plantas de SMR. Esto suele costar alrededor de 53\$ por tonelada de dióxido de carbono para plantas comerciales, es decir, plantas donde la producción de hidrógeno no se integra con la producción de otro producto, y basándose en los precios actuales del gas natural

en Europa. El CO_2 también puede capturarse del gas de combustión del generador de vapor en este caso de forma más diluida. Esto puede aumentar el nivel de reducción general de emisiones al 90% o más, pero también eleva los costes a alrededor de $80\$/tCO_2$ en las plantas comerciales, y a $90 - 115\$/tCO_2$ en plantas integradas de amoníaco/urea y metanol, que tienen corrientes de CO_2 más diluidas. El coste de producción de hidrógeno a partir de gas natural está influenciado por diversas técnicas y factores económicos, siendo los precios del gas y los gastos de capital los dos más importantes. Los costes de combustible contribuyen a la mayor parte en todas las regiones y representan entre el 45% y el 75% de los costes de producción. Agregar tecnologías CCUS a las plantas de SMR da lugar, de media, a costes que se elevan alrededor del 50% en relación con el capital y en un 10% para el combustible. También conduce en promedio a que se dupliquen los gastos de operación y mantenimiento como resultado de los costes de transporte y almacenamiento de CO_2 . En algunas regiones, sin embargo, los costes del hidrógeno a partir del SMR con tecnologías CCUS incorporadas se encuentran en el rango de $1.4-1.5 \$/kgH_2$, de modo que pasa a ser una de las vías de producción de hidrógeno con bajo contenido de carbono de menor coste.

La electrólisis del agua es un proceso electroquímico que divide el agua en hidrógeno y oxígeno. Menos del 0,1% de la producción de hidrógeno dedicada a nivel mundial proviene de la electrólisis del agua en la actualidad, y el hidrógeno producido a través de esta vía se destina principalmente a mercados donde se requiere de un hidrógeno de alta pureza. Además del hidrógeno producido a través de la electrólisis del agua, alrededor del 2% del hidrógeno global total se crea como subproducto de la electrólisis cloroalcalina en la producción de cloro y sosa cáustica. La eficiencia de los sistemas electrolizadores actualmente oscila en torno al 60% y el 81% dependiendo del tipo de tecnología y carga de funcionamiento. Realizando toda la producción total mundial de hidrógeno a partir de la electricidad daría lugar a una demanda de electricidad enorme. La electrólisis requiere agua y electricidad. Si toda la producción de hidrógeno mundial se realizase por electrólisis, esto daría como resultado una demanda de agua que correspondería al 1.3% del consumo de agua del sector energético mundial en la actualidad o a aproximadamente el doble del consumo actual de agua para producir hidrógeno a partir del SMR. El acceso al agua dulce puede ser un problema en áreas con estrés hídrico. El uso de agua de mar podría convertirse en alternativa en zonas costeras, mediante ósmosis inversa para la desalinización, pero requiere de electricidad. Esta producción o consumo de agua tiene una incidencia menor en los costes totales de la electrólisis del agua, elevando los costes totales de producción de hidrógeno en $0.01-0.02 \$/kgH_2$. El uso directo de agua de mar en la electrólisis provoca actualmente daños por corrosión y a la producción de cloro, pero se está investigando cómo facilitar el uso del agua de mar en la electrólisis del futuro. Actualmente existen tres tecnologías principales de electrolizadores: electrólisis alcalina, electrólisis mediante membrana de intercambio de protones (PEM) y celdas de electrólisis de óxido sólido (SOEC). Los costes de producción de hidrógeno a partir de la electrólisis del agua están influenciados por diversas técnicas y factores económicos, como requisitos de capital, eficiencia de conversión, costes de electricidad y las horas de funcionamiento anual entre las más importantes. Los requisitos de capital se encuentran actualmente en el intervalo de $500-1400 \$/kW_e$ para electrolizadores alcalinos y $1100-1800 \$/kW_e$ para electrolizadores PEM, mientras que las estimaciones para electrolizadores SOEC varían entre $2800-5600 \$/kW_e$. La pila del electrolizador es responsable de entre el 50% y 60% de los costes directos de fabricación de los electrolizadores alcalinos y PEM, respectivamente. La electrónica de potencia, acondicionamiento del gas y los componentes de la planta representan la mayor parte del resto de los costes. Las futuras reducciones de costes se basarán en las innovaciones tecnológicas en este campo, como el diseño y fabricación de materiales menos costosos para electrodos y membranas, y por economías de escala en los procesos de fabricación.

La electricidad de bajo coste disponible a un nivel que pueda redundar en que el electrolizador pueda funcionar a una carga relativamente alta, es esencial para la producción de hidrógeno de bajo coste por esta vía. En los sistemas eléctricos actuales, con una proporción creciente de energías renovables variables, el excedente de electricidad puede estar disponible a bajo coste. Producir hidrógeno mediante electrólisis y almacenar este hidrógeno para su uso posterior podría ser una forma de aprovechar este excedente de electricidad, pero si el excedente de electricidad solo está disponible de forma ocasional, es poco probable que tenga sentido basarse en él para mantener los costes de producción bajos. Hacer funcionar el electrolizador en horas punta a carga completa y pagar la electricidad adicional, en realidad, puede ser actualmente más barato que depender de un excedente de electricidad con pocas horas de carga completa. La electricidad a muy bajo coste generalmente se encuentra disponible durante unas pocas horas dentro de un año, lo que implica una baja utilización del electrolizador y altos costes de producción de hidrógeno. Al incrementar las horas de funcionamiento, los costes de electricidad aumentan, pero la mayor utilización del electrolizador provoca una disminución en el coste de producir hidrógeno hasta un nivel óptimo. Más allá de ese nivel, los precios más altos de la electricidad durante las horas punta dan lugar a un aumento de los costes de producción unitarios de hidrógeno. La generación de electricidad a partir de energías renovables o energía nuclear ofrece una alternativa al uso de la red eléctrica para la producción de hidrógeno. Con los costes decrecientes de la energía solar fotovoltaica y eólica, la construcción de electrolizadores en lugares con condiciones apropiadas de recursos renovables puede generar una opción de suministro de hidrógeno de bajo coste, incluso después de tener en cuenta los costes de transmisión y distribución del transporte del hidrógeno desde la ubicación a veces remota de las energías renovables hasta los usuarios finales.

La producción de hidrógeno a partir del carbón mediante gasificación es una tecnología bien establecida, que ha sido utilizada durante muchas décadas por las industrias química y de fertilizantes para la producción de amoníaco. La producción de hidrógeno utilizando carbón da lugar a emisiones de CO_2 en torno a $19 \text{ tCO}_2/\text{tH}_2$, que es el doble que el gas natural. La alta intensidad de emisiones de CO_2 mediante este método de producción significa que se deberá implementar la tecnología de captura de carbono para que el hidrógeno a partir del carbón tenga futuro en una economía con un sistema energético bajo en carbono. El uso de CCUS presenta ciertos inconvenientes, el carbón produce hidrógeno con una relación de hidrógeno a carbono relativamente baja, y con un alto nivel de impurezas en la materia prima. En plantas como las IGCC, el gas de síntesis puede derivarse para la obtención de varios productos finales incluyendo la producción de hidrógeno. En función de la calidad del hidrógeno (mayor o menor pureza) exigida por la aplicación a la que se destine se implementará la óptima combinación de la vía de producción con la tecnología CCUS, teniendo siempre en cuenta los costes. Los requisitos de capital representan alrededor del 50% del coste de producción de hidrógeno a partir del carbón, y el combustible representa otro 15-20%. La disponibilidad y el coste del carbón, por lo tanto, juega un papel importante en la determinación de la viabilidad de los proyectos de obtención del hidrógeno a partir del carbón. Se espera que la incorporación de tecnologías CCUS a la producción de hidrógeno a base de carbón aumenten el coste de capital y los costes de combustible en un 5% y los gastos de operación y mantenimiento en un 130%.

El hidrógeno se puede producir a partir de la biomasa de diferentes formas. En las rutas bioquímicas, los microorganismos trabajan sobre un material orgánico para producir biogás en un proceso denominado digestión anaerobia, o sobre una combinación de ácidos, alcoholes y gases (fermentación). La gasificación termoquímica de la biomasa es un proceso que funciona de manera muy similar a la gasificación del carbón para convertir la biomasa en una mezcla de monóxido de carbono, CO_2 , hidrógeno y metano.

La digestión anaeróbica para producir biogás es el técnicamente la tecnologías más madura de todos estos procesos, pero solo puede procesar lodos de depuradora, residuos agrícolas, residuos de procesamiento de alimentos y domésticos, y algunos cultivos energéticos. La gasificación podría convertir potencialmente materia orgánica, y en particular el componente de lignina de la biomasa. Aunque hay una serie de las plantas de demostración de gasificación de biomasa en el mundo, la tecnología aún no está completamente desarrollada, y el problema de la formación de alquitranes que pueden dar lugar al envenenamiento del catalizador no ha sido completamente resuelto todavía. En todos los casos, el gas obtenido debería ser procesado de nuevo para extraer el hidrógeno. El complejo procesamiento de la biomasa significa que generalmente es una forma más costosa de producir hidrógeno con bajo contenido de carbono que la electrólisis solar o eólica. El potencial de la producción de hidrógeno a gran escala a partir de la biomasa también está limitada por la disponibilidad de esa biomasa. La combinación de la producción de hidrógeno a partir de la biomasa con la captura, uso y almacenamiento de carbono podría, sin embargo, ser una opción para dar lugar a las llamadas emisiones negativas, que pueden desempeñar un papel fundamental en el futuro.

En el corto plazo, es decir, antes del 2030, es probable que la ventaja de costes de los combustibles fósiles continúe en la mayoría de los lugares, con la producción del hidrógeno a partir de gas natural sin el coste añadido de CCUS en el rango de 1-2 $\$/kgH_2$, variando los precios del gas según las localizaciones de las plantas. Excepto en el caso del hidrógeno producido a partir del carbón, los costes del combustible son el componente más importante de los costes de producción del hidrógeno. De este modo, los costes futuros del hidrógeno estarán influenciados en mayor proporción por los costes de la electricidad y del gas, o de los parámetros que influyen en estos costes, como las eficiencias de conversión. Los costes de producción de la electrólisis también pueden ser sensibles a los requisitos de capital, en particular si las plantas funcionan pocas horas a carga completa. El impacto del CO_2 de las diferentes tecnologías de producción de hidrógeno varía ampliamente. La intensidad de carbono del hidrógeno a partir del gas natural sin CCUS es aproximadamente la mitad que la del carbón sin CCUS. La intensidad de CO_2 de la electrólisis depende de la intensidad de CO_2 de la fuente de generación de la electricidad usada. Las pérdidas de conversión durante la generación de electricidad significan que el uso de electricidad a partir de gas natural o las centrales eléctricas de carbón resultarían en intensidades de CO_2 más altas que las que se provocan al usar directamente gas natural o carbón para la producción de hidrógeno. Esto significa que para que la electrólisis tenga la misma intensidad de CO_2 o menos que la producción de hidrógeno a partir de gas natural sin CCUS, la intensidad de CO_2 de la electricidad tiene que estar por debajo de 185 gCO_2/kWh , solo más de la mitad de las emisiones de una central eléctrica de gas de ciclo combinado moderna. En la mayoría de los casos, el hidrógeno de bajo carbono producido con CCUS o a partir de electricidad renovable es más costoso que el hidrógeno generado a partir de combustibles fósiles. El coste del hidrógeno producido del gas natural suele rondar los 1.5-3 $\$/kgH_2$, mientras que el hidrógeno generado a partir de electricidad de fuentes renovables (energía solar fotovoltaica o eólica terrestre), por lo general, se sitúa entre 2.5 y 6 $\$/kgH_2$. Existen lugares donde obtener hidrógeno a partir de gas natural con CCUS y hacerlo competitivo con la producción de hidrógeno de combustibles fósiles requeriría un precio de CO_2 de alrededor de 50 $\$/tCO_2$, o con un coste-beneficio equivalente para la opción CCUS. La competitividad futura del hidrógeno bajo en carbono producido a partir de gas natural con CCUS o a partir de la electricidad renovable, de energía solar fotovoltaica o eólica terrestre, depende principalmente de los precios del gas y la electricidad. A precios bajos del gas, la electricidad renovable debe alcanzar un rango de costes por debajo de los USD 10 $\$/MWh$ para que la electrólisis se vuelva competitiva en costes con el gas natural

con CCUS. Precios más altos del gas natural harían que los costes de la electricidad renovable se volvieran rentables, a un precio del gas de 37 \$/MWh, la electricidad renovable podría ser competitiva hasta alrededor de 30-45 \$/MWh. Por lo tanto se requerirá de un análisis altamente dependiente de la situación geográfica, sobre todo a nivel de país, en donde se deberá equilibrar la cuota de participación de la energías renovables en el mix de generación que redundará en un menor coste de la electricidad en relación con los precios más altos de importación del gas natural licuado y viceversa. Otros factores también son relevantes para la elección entre las opciones de producción de hidrógeno bajo en carbono. Para la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles en combinación con las tecnologías CCUS, la disponibilidad geológica y la aceptación pública del almacenamiento de CO_2 son requisitos previos. Para la electrólisis del agua, el acceso a un suministro adecuado de agua es un requisito previo, incluso si los costes del tratamiento del agua, como en el caso de la desalinización de agua de mar, son solo una pequeña parte de los costes de producción total del hidrógeno. Los países también podrían considerar la importación de hidrógeno o productos a base de hidrógeno si están disponibles a un precio más bajo que las alternativas que se puedan dar a nivel nacional.

Si el hidrógeno va a desempeñar un papel significativo en los sistemas de energía limpios y flexibles, será en gran parte porque se puede utilizar para almacenar energía en grandes cantidades durante largos períodos y para mover esta energía a distancias muy largas. Por lo tanto, las opciones y los costes de la infraestructura de entrega son de vital importancia. En la actualidad, el hidrógeno se almacena y distribuye normalmente en forma de gas o líquido comprimido. La mayoría se produce y consume en mismo lugar de producción (alrededor del 85%) o se transporta en camiones o tuberías (alrededor del 15%). En el futuro, el equilibrio entre estas opciones podría cambiar y podrían surgir nuevas alternativas. La competitividad de las diferentes opciones dependerá de la distancia sobre la que se transporta el hidrógeno, en la escala y el uso final. El transporte de larga distancia permitiría la exportación de hidrógeno de regiones de producción de bajo coste a regiones de alto coste. Para los países que dependen de las importaciones de energía, también podría mejorar la diversidad de fuentes de energía y aumentar la seguridad energética. Actualmente, el hidrógeno se almacena más comúnmente como gas o líquido en tanques para aplicaciones móviles y de pequeña escala, o para aplicaciones estacionarias. Sin embargo, el buen funcionamiento de los sistemas intercontinentales y de las cadenas de valor del hidrógeno en el futuro requerirán una variedad mucho más amplia de opciones de almacenamiento. En una terminal de exportación, por ejemplo, el almacenamiento de hidrógeno puede ser necesario durante un período corto antes del envío. Se necesitan horas de almacenamiento de hidrógeno en las estaciones de repostaje de vehículos, mientras que semanas de almacenamiento ayudarían a los usuarios a protegerse contra posibles desajustes en el suministro y demanda de hidrógeno. Se necesitarían opciones de almacenamiento a más largo plazo y más grandes si se utilizan para superar los cambios estacionales importantes en el suministro de electricidad o la demanda de calor, o para proporcionar resiliencia del sistema. El medio de almacenamiento más apropiado depende del volumen a almacenar, la duración del almacenamiento, la velocidad requerida de descarga y la disponibilidad geográfica de las diferentes opciones. En general, sin embargo, el almacenamiento geológico es la mejor opción para grandes almacenamientos a largo plazo, mientras que los tanques son más adecuados para el almacenamiento a corto plazo y a pequeña escala. Las cavernas de sal son utilizadas para el almacenamiento de hidrógeno por el sector químico, y normalmente cuestan menos de 0.6 \$/kgH₂, tienen una eficiencia de alrededor del 98% y tienen un bajo riesgo de contaminar el hidrógeno que se almacena en ellas. Los yacimientos de petróleo y gas agotados suelen ser más grandes que las cavernas de sal, pero también son más permeables y contienen contaminantes que

tendrían que eliminarse antes de que el hidrógeno pudiese utilizarse en pilas de combustible. Los acuíferos de agua son los menos maduros de las tres opciones de depósitos geológicos, y hay evidencia mixta de su idoneidad. Al igual que con los yacimientos de petróleo y gas, las barreras naturales atrapan la gran mayoría del hidrógeno a gran profundidad. Sin embargo, las reacciones con microorganismos, los fluidos y las rocas pueden provocar pérdidas de hidrógeno. Como no han sido previamente investigados para uso comercial con hidrógeno puro, muchos acuíferos también incurrirían en costes de exploración y desarrollo. La viabilidad y el coste de almacenar hidrógeno en condiciones agotadas de los embalses subterráneos y los acuíferos aún no se han probado. Los tanques que almacenan hidrógeno comprimido o licuado tienen altas tasas de descarga y eficiencias de alrededor del 99%, lo que los hace apropiados para aplicaciones de menor escala donde un stock local de combustible o la materia prima deben estar fácilmente disponibles.

La baja densidad energética del hidrógeno significa que puede ser muy costoso transportarlo durante mucho tiempo a largas distancias. No obstante, existen varias opciones posibles para superar este obstáculo, incluyendo la compresión, licuefacción o incorporación del hidrógeno en moléculas más grandes que se puede transportar más fácilmente como líquido. En muchos países existe una amplia red de gasoductos de gas natural que podría utilizarse para transportar y distribuir hidrógeno. También se podría desarrollar una nueva infraestructura para este fin, con redes de transporte de hidroductos dedicadas, permitiendo potencialmente el transporte de hidrógeno a gran escala hacia el extranjero. Cada opción posible tiene una variedad de ventajas y desventajas, y la opción más barata variará según la geografía, distancia, escala y el uso final requerido del hidrógeno. En el caso de la mezcla del hidrógeno en redes de gas natural existentes, ésta se enfrenta a una serie de desafíos: la reducción del contenido energético del gas natural mezclado con hidrógeno, el hidrógeno quema mucho más rápido que el metano, adaptación de los equipos de trabajo con el gas natural a esta nueva mezcla. Algunos componentes utilizados en el manejo y distribución del gas natural se comportan bien con el hidrógeno, sin embargo existen otras partes que no toleran bien las mezclas de hidrógeno y gas natural. Por ello siempre el comportamiento general estará marcado por el comportamiento menos permisivo de los componentes instalados, de forma que se deben de realizar normas para establecer el límite de la mezcla. Muchos países especifican un 2% de mezcla, otros entre 4 y 6 %, y otros incluso hasta un 10%. La mezcla de hidrógeno en la corriente de gas natural podría usarse para proporcionar una corriente pura de hidrógeno si se separa en el sitio de uso final. Hay varias opciones para hacer esto, pero el coste de estas tecnologías y la necesidad de recomprimir el gas natural una vez que el hidrógeno es extraído, hace que actualmente éste sea un proceso relativamente caro. En general, es probable que la mezcla de hidrógeno aumente ligeramente los costes en alrededor de $0.3 \text{ \$/kgH}_2$ o $0.4 \text{ \$/kgH}_2$, además de los costes de producción de hidrógeno. Este aumento surge de la necesidad de estaciones de inyección en las redes de transporte y distribución, así como también de mayores costes de operación. Al igual que el gas natural, el hidrógeno puro se puede licuar antes de ser transportado para aumentar su densidad. Sin embargo, la licuefacción requiere que el hidrógeno se enfríe a -253 °C ; si el propio hidrógeno se usara para proporcionar esta energía, entonces consumiría entre aproximadamente el 25% y el 35% de la cantidad inicial de hidrógeno. Esto es considerablemente más energía de la necesaria para licuar el gas natural, que consume alrededor del 10% de la cantidad inicial de gas natural. Una posibilidad alternativa es incorporar el hidrógeno en moléculas más grandes que pueden ser más fácilmente transportadas como líquidos. Las opciones incluyen el amoníaco y los LOHC. El transporte de hidrógeno como gas por tubería es generalmente la opción más barata si es necesario transportar el hidrógeno a distancias inferiores a aproximadamente 1500 km. Para distancias más largas, la transmisión como

amoníaco o LOHC puede ser una opción más rentable, especialmente si es necesario mover el hidrógeno al extranjero, incluso teniendo en cuenta los costes de convertir hidrógeno en amoníaco o LOHC y viceversa. Para la distribución local, las tuberías son rentables para distribuir grandes volúmenes de hidrógeno a distancias más largas; en otros casos, es probable que los camiones sean la opción más barata. Transportar energía a largas distancias es más fácil cuando la energía es un combustible químico en lugar de electricidad. Los combustibles químicos tienden a tener altas densidades energéticas, no sufren pérdidas al ser transportados, se benefician de las economías de escala y permiten el comercio o la transmisión punto a punto a través de redes extendidas. La mayor parte del gas natural y el petróleo se mueven por todo el mundo a gran escala mediante oleoductos y barcos, y ambas opciones también se pueden utilizar para el hidrógeno o los portadores de hidrógeno. Mover hidrógeno mediante trenes también podría ser una opción en tierra dentro de algunas regiones, aunque esto en general sería una opción más cara que mover el hidrógeno por tubería. Las tuberías de hidrógeno existentes están operadas por los productores de hidrógeno industrial y se utilizan principalmente para suministrar hidrógeno a instalaciones como plantas químicas o refinerías. Los oleoductos y gaseoductos tienen bajos costos operativos y una vida útil de entre 40 y 80 años. Sus dos principales inconvenientes son los elevados costes de capital que conllevan y la necesidad de adquirir derechos de paso. Esto significa que la certeza de la demanda futura de hidrógeno y el apoyo del gobierno son esenciales si se quieren construir. Las tuberías de transmisión de gas natural de alta presión existentes podrían convertirse para entregar hidrógeno puro en el futuro si ya no se utilizan para gas natural, pero su idoneidad debe evaluarse caso por caso y dependerá del tipo de acero utilizado en la tubería y la pureza del hidrógeno que se transporta. Últimamente se ha asegurado que estas tuberías se pueden utilizar para el transporte de hidrógeno con sólo realizar pequeñas modificaciones. El principal desafío es que debemos suministrar unas tres veces más volumen para dar la misma energía que el gas natural. El amoníaco a menudo se transporta por tuberías, y las nuevas tuberías de amoníaco serían más baratas que las nuevas tuberías de hidrógeno puro. Los LOHC son similares al petróleo crudo y al diesel, por lo que podrían utilizar los oleoductos existentes, sin embargo, la necesidad de transferir el portador de hidrógeno a su lugar de origen para recargarlo con hidrógeno, ya sea por camión o una tubería paralela que opere en la dirección opuesta, hace que esto sea un método de transporte complicado y caro. Para los gasoductos, teniendo en cuenta todos los costos de capital y operativos, se estima que cuesta alrededor de 1 $\$/kgH_2$ transportar hidrógeno como gas durante unos 1500 km. El coste de convertir el hidrógeno en amoníaco es de alrededor de 1 $\$/kgH_2$ (con algunas variaciones entre diferentes regiones). Si bien es más barato mover el amoníaco por tuberías que el hidrógeno, estos costes de conversión significan que el coste total de transmisión del amoníaco para alrededor de 1500 km es en torno a 1,5 $\$/kgH_2$. A medida que aumenta la distancia de transmisión, el coste de transporte de hidrógeno por tubería aumenta más rápido que el coste del amoníaco, ya que se requieren un mayor número de estaciones de compresión. Si la distancia de transmisión es de 2500 km, el coste del transporte de amoníaco por canalización, incluido el coste de conversión, se vuelve ampliamente similar al coste del transporte de hidrógeno como gas de alrededor de 2 $\$/kgH_2$. EL hidrógeno importado ofrece margen para que los países diversifiquen sus importaciones de energía, y un resultado de esto es un interés significativo en el uso de los barcos para transportar hidrógeno. Actualmente no hay barcos que puedan transportar hidrógeno puro. Tales barcos serían ampliamente similares a los barcos de GNL y requeriría que el hidrógeno se licuara antes del transporte. Mientras, tanto los barcos como el proceso de licuefacción conllevarían un coste significativo, una serie de proyectos están buscando activamente desarrollar los barcos adecuados. La expectativa es que estos barcos sean impulsado por hidrógeno que hierve durante el viaje, alrededor del 0,2% de la carga probablemente se consumiría por día, de forma similar a la cantidad

de gas natural consumido en los buques de GNL. A menos que un líquido de alto valor se puede transportar en la dirección opuesta en el mismo buque, los barcos regresarían de vacío. Entre los portadores de hidrógeno, el más desarrollado en términos de transmisión intercontinental es el amoníaco, que se basa en petroleros químicos semirefrigerados mediante gas licuado de petróleo (GLP). Los LOHC serían la forma más fácil de transportar hidrógeno por barco, porque se podrían utilizar petroleros, aunque el coste de conversión y que también luego debería tenerse en cuenta la reconversión a hidrógeno antes de su uso. Los buques también tendría que regresar con el producto original, lo que aumenta la complejidad de las rutas de suministro. En todos los casos, las cadenas de suministro de envío requieren la infraestructura necesaria, incluidos tanques de almacenamiento, plantas de licuefacción y regasificación, y plantas de conversión y reconversión, que se construirían en las terminales de carga y recepción según corresponda. Para los barcos, el hidrógeno gas debe licuarse o convertirse antes de la transmisión. Esto implica un coste adicional que se agregará al coste de mover y almacenar el hidrógeno, LOHC o amoníaco. Para el hidrógeno líquido, almacenar el hidrógeno en las terminales de importación y exportación también es relativamente costoso. El coste de conversión y transporte de hidrógeno a 1500 km por barco como LOHC es de 0,6 \$/kgH₂, el del amoníaco es 1,2 \$/kgH₂ y el del hidrógeno líquido es 2 \$/kgH₂. El coste del envío aumenta a medida que aumenta la distancia de transmisión dada la necesidad de un mayor número de barcos, distancias de viaje más largas y almacenamiento adicional, pero no en un grado significativo en comparación con los costes de conversión. El aumento de costes a mayores distancias también es mucho más pequeño que en el caso de las tuberías. Como se señaló anteriormente, estos costes se relacionan únicamente con el transporte del hidrógeno; una comparación de costes completa de los diferentes modos debe tener en cuenta los costes de distribución local y de reconversión a hidrógeno. Esta distribución local podría realizarse mediante camiones o tuberías. Hoy en día, la distribución de hidrógeno se basa principalmente en camiones con remolque de gas comprimido para distancias menores de 300 km. Los camiones cisterna de hidrógeno líquido se utilizan a menudo en su lugar cuando existe una gran demanda y los costes de licuefacción pueden compensarse con los menores costes unitarios del transporte del hidrógeno. En ambos casos, el hidrógeno se distribuye en cilindros o bombonas que se cargan en remolques. Los camiones pueden ser utilizados también para distribuir amoníaco o LOHC de una manera muy similar. Muchas tuberías modernas de distribución de gas de baja presión están hechas de polietileno o polímeros reforzados con fibras, y generalmente serían adecuadas para transportar hidrógeno con algunas mejoras menores. Las nuevas tuberías de distribución de hidrógeno instaladas para este fin representarían un coste de capital más significativo, especialmente en la escala requerida para suministrar hidrógeno para calefacción en los edificios. Distribuir amoníaco por tuberías a largas distancias sería menos costoso, pero es probable que sea atractivo solo si hay una gran demanda de amoníaco dados los costes de convertir el amoníaco de nuevo en hidrógeno antes de su utilización. Al igual que con la transmisión, es probable que la distribución de LOHC por ductos no sea práctica dada la necesidad de devolver las moléculas portadoras a su lugar de origen al final del proceso. Si bien los camiones que transportan gas hidrógeno distribuyen la mayor parte del hidrógeno en la actualidad, esta opción es de alto coste. A medida que aumenta la distancia de distribución, las tuberías se vuelven cada vez más rentables que los camiones. Una consideración crítica para la distribución es cuánto hidrógeno es demandado por el usuario final. Si se necesitan grandes volúmenes, se pueden utilizar tuberías más grandes, lo que reduce el coste del transporte. Sin embargo, es razonable esperar que, durante la próxima década, los remolques de cilindros de gas comprimido y los tanques de hidrógeno líquido seguirán siendo los principales modos de distribución, al igual que la distribución de gasolina y diésel a estaciones de servicio geográficamente dispersas se lleva a cabo actualmente principalmente utilizando camiones. Los costos también

dependen en gran medida del uso final requerido del hidrógeno. Si se requiere hidrógeno puro, entonces el coste adicional de extraer hidrógeno del amoníaco o de un LOHC debe incluirse. El coste de esta reconversión depende de la pureza del hidrógeno requerido, si el hidrógeno se va a utilizar en pilas de combustible en lugar de quemarse, entonces la reconversión es más cara. Además, los costes de reconversión en el punto de uso final como en una estación de reabastecimiento de hidrógeno es mayor que para la reconversión centralizada como el caso de una terminal de importación. Se estima que el coste de distribuir LOHC en camión para una distancia de 500 *km* sería de 0.8 \$/kgH₂ y el coste de extraer y purificar el hidrógeno en el punto de uso final sería de 2.1 \$/kgH₂. El coste total de la distribución a nivel local sería por tanto de 2.9 \$/kgH₂. En el caso del amoníaco, el coste equivalente sería de 1.5 \$/kgH₂; sin embargo, si el amoníaco pudiera ser utilizado por el cliente final sin la necesidad de reconversión a hidrógeno, el coste de la distribución bajaría considerablemente, a 0.4 \$/kgH₂. El coste total de la entrega de hidrógeno a los usuarios finales debe tener en cuenta todas las etapas posibles de la cadena de suministro. Los diferentes portadores de hidrógeno y modos de transporte tienen diferentes costes de conversión, transmisión, distribución, almacenamiento y reconversión. Si bien una opción puede ser más barata para una parte específica de la cadena de valor, esto puede ser compensado por mayores costes en otra parte de la cadena. Las diversas tecnologías involucradas también se encuentran en diferentes grados de madurez y por tanto tienen potenciales de reducción de costes futuros muy diferentes. El coste total de la entrega de hidrógeno variará según la infraestructura disponible en los países exportadores e importadores, las distancias de transmisión y distribución, el método de transporte y la demanda de uso final. A pesar de las muchas incertidumbres en torno a la mayoría de estos costes, se puede concluir que para la transmisión y distribución interior, el hidrógeno en forma de gas es la opción más económica para distancias inferiores a unos 3 500 *km*. Por encima de esta distancia las tuberías de amoníaco serían la opción más barata. En comparación con el transporte mediante tuberías y barcos, la transmisión y distribución de gas hidrógeno por tuberías es más barata para distancias por debajo de alrededor de 1500 *km*. Por encima de esta distancia, el transporte de LOHC y amoníaco por barco, que son en general similares en términos de sus costes totales, se convierten en las opciones de entrega más baratas. El transporte y uso de amoníaco o algunos LOHC pueden, sin embargo, dar lugar a cuestiones de seguridad y aceptación pública, que podrían limitar su aplicación en algunas situaciones. Incluso, en el futuro puede resultar más barato en varios casos importar hidrógeno que producirlo a nivel nacional. Sin embargo, quizás la fuente más barata de hidrógeno sería sustancialmente más cara que el gas natural. Para muchas otras posibles rutas comerciales, el coste relativamente alto del transporte y distribución del hidrógeno significaría que generalmente sería más barato producir hidrógeno a nivel nacional en lugar de importarlo. Esto se debe a que el coste del transporte superará las diferencias en el coste de producción de electricidad a partir de fuentes renovables, o diferencias en los precios del gas natural y el coste de las tecnologías CCUS. En Europa, la producción nacional de hidrógeno de bajas emisiones de carbono a partir de gas natural más tecnologías CCUS es probable que sea más barato para la industria y las aplicaciones energéticas que la importación de hidrógeno de otros países. Aun así, algunos países con restricciones para poder almacenar el CO₂ o con limitación en la explotación de sus recursos renovables aún pueden ver que las importaciones de hidrógeno merecen la pena debido a la contribución que hacen a la diversificación de sus sistemas energéticos y la reducción de sus emisiones de CO₂.

Maximizar el potencial a largo plazo del hidrógeno depende de ir más allá de los usos industriales existentes del hidrógeno, y en el desarrollo de un fuerte empuje para su uso como combustible polivalente en varios sectores nuevos. Esto se basa en gran medida en su capacidad para ayudar a diversificar la mezcla de combustibles y, si se produce a

partir de fuentes bajas en carbono, apoyando la transición a un sistema de energía más limpio. Existen numerosas oportunidades para utilizar hidrógeno fuera de las aplicaciones industriales, prácticamente todos los modos de transporte podrían funcionar con hidrógeno o con combustibles a base de hidrógeno. Las necesidades de calefacción, refrigeración y electricidad de los edificios podrían satisfacerse mediante hidrógeno, y el sector energético podría usar hidrógeno o combustibles ricos en hidrógeno para la producción de electricidad. Dada esta versatilidad, puede ser tentador imaginar un hidrógeno bajo en carbono que abarque toda la economía en el futuro. Sin embargo, también otras tecnologías de energía limpia han mejorado recientemente, dentro de ellas las más importantes son las soluciones que utilizan directamente la electricidad, lo que significa que el futuro del hidrógeno puede ser más a través de su integración en diversas y complementarias redes energéticas. Esto es especialmente de esta forma porque el uso del hidrógeno en ciertos sectores de uso final se enfrenta a grandes desafíos técnicos y económicos en comparación con otros competidores con bajas emisiones de carbono. También existe un elemento de dependencia de la ruta; por ejemplo, el transporte ferroviario ya está ampliamente electrificado en muchos países.

El gas hidrógeno se ha anunciado durante mucho tiempo como un combustible potencial para el transporte. Se considera que ofrece una alternativa de bajo contenido de carbono a los productos petrolíferos refinados y al gas natural, y complementando otras alternativas como la electricidad y los biocombustibles avanzados. Los vehículos eléctricos de pila de combustible de hidrógeno (FCEV) reducirían la contaminación del aire local porque, como los vehículos eléctricos de batería (BEV), no producen emisiones por el tubo de escape. Como ya hemos referenciado el hidrógeno se puede convertir en otro tipo de combustibles, incluidos metano sintético, metanol y amoníaco, y combustibles líquidos sintéticos, que tienen una variedad de usos potenciales en el transporte. En general, los combustibles a base de hidrógeno podrían aprovechar la infraestructura existente con pocos cambios en la cadena de valor, pero a costa de pérdidas de eficiencia. La oferta de combustibles a base de hidrógeno ofrece ventajas particulares para el sector de la aviación (en forma de combustible sintético para aviones) y para el transporte marítimo, sectores donde es más difícil utilizar el hidrógeno o la electricidad. Los FCEV ligeros reciben la mayor atención del público cuando se trata del uso directo de hidrógeno en aplicaciones de movilidad en la actualidad. Sin embargo, los FCEV también se han implementado para otras aplicaciones como en minería, logística, autobuses, trenes y camiones. Junto con los BEV, los FCEV son los únicos vehículos sin emisiones en el escape y, por lo tanto, ofrecen un gran potencial para reducir drásticamente la contaminación del aire local, especialmente en las ciudades. También pueden reducir drásticamente las emisiones de CO_2 cuando se utiliza hidrógeno de bajo carbono. El campo de prácticas y el patrón de reabastecimiento de combustible para FCEV es similar al de los vehículos con motor de combustión interna. Además, el hidrógeno tiene algunos atributos atractivos en comparación con los biocombustibles, ya que generalmente no se enfrenta a limitaciones en los recursos o competencia por el uso de la tierra. Sin embargo, los FCEV han tardado en despegar. Los desafíos técnicos y los altos precios han retrasado su introducción en el mercado. El coste competitivo del uso directo del hidrógeno en FCEV depende de cómo se desarrollan tres costes críticos de sus componentes en comparación con sus competidores actuales y futuros: el coste de las pilas de combustible; el coste del almacenamiento a bordo; y el coste de repostar. La pila de combustible ha experimentado reducciones de costes considerables durante la última década, pero los costes siguen siendo elevados y los volúmenes de producción siguen siendo bajos. El coste comercial actual de una pila de combustible típica se estima en 230 \$/kW, aunque mediante el uso de mejores tecnologías es probable que pronto se reduzca este coste a 50 \$/kW. Los costes podrían reducirse aún más en el futuro mediante avances tecnológicos impulsados por la investigación. Eso puede ser posible

aumentando la actividad del catalizador y así reducir el contenido en platino, que es uno de los componentes de mayor coste de la pila de combustible. También es posible desarrollar un producto sin platino como catalizador. También se necesitan investigaciones para optimizar el diseño y la integración de los componentes de las pilas de combustible en el conjunto de electrodos y membrana y para disminuir los costes de las placas bipolares (que se espera que representen una parte creciente de los costes futuros) y los componentes del balance de planta. Los costes también podrían reducirse en el futuro mediante economías de escala, aumentando el número de las unidades fabricadas en una sola planta de fabricación se reducen los costes específicos de cada componente. Aproximadamente la mitad del coste del sistema está en las placas bipolares, membranas, catalizador y capas de difusión del gas. El costo combinado de estos componentes podría reducirse en un 65% aumentando la escala de la planta de fabricación. De este modo se podrían esperar costes para el sistema de 50 \$/kW. El sistema de pila de combustible actual todavía es muy caro y cuesta aproximadamente 1500 \$/kW, lo que constituye alrededor del 73% del coste del módulo de energía y alrededor del 13% del total del coste total del FCEV. Sin embargo, estas estimaciones de reducción de costes deben equilibrarse con el desafío de ir mejorando simultáneamente el rendimiento y la durabilidad de la pila de combustible. Los requisitos de mayor durabilidad podrían traducirse en un mayor coste de la pila de combustible y limitar las reducciones de costes logradas mediante las economías de escala. Parece ser que el equilibrio entre ambas podría darse a un coste para la pila de combustible de 75 \$/kW. Estos vehículos ligeros requieren un sistema que consta de una sola pila de combustible, con una potencia máxima de 80 a 100 kW por vehículo. Los costes del tanque de almacenamiento de a bordo están determinados por materiales compuestos que son muy caros y que se espera que caiga su precio a un ritmo más lento que el de las pilas de combustible. El almacenamiento a bordo de hidrógeno requiere que sea en forma de gas comprimido a 350–700 bar para automóviles y camiones, y esto utiliza el equivalente de un 6 a 15% del contenido de energía del hidrógeno. Los costes de los sistemas de almacenamiento a bordo actuales (incluidos los accesorios, válvulas y reguladores) se estiman en 23 \$/kWh de almacenamiento de hidrógeno utilizable a una escala de 10000 unidades por año, disminuyendo a 14-18 \$/kWh en una escala de 500000 unidades por año. El objetivo es que baje a 8 \$/kWh. Esto implica unos costes para los coches de 3700 \$ y de 27000 \$ para los camiones. El despliegue de la infraestructura para el repostaje del hidrógeno es un requisito clave para los FCEV. Repostar hidrógeno lleva casi tan poco tiempo como repostar combustibles líquidos convencionales. Sin embargo, el suministro de hidrógeno a las estaciones de servicio puede requerir más tiempo y mano de obra como es el caso de los combustibles de transporte convencionales. La validación de las estimaciones de costes es difícil porque muy pocas estaciones de repostaje de hidrógeno en todo el mundo y porque sus datos generalmente no se divulgan. Sin embargo, los costes de inversión para el reabastecimiento de hidrógeno mediante estaciones de servicio se estima que están en el rango de 0.6 a 2 millones de dólares para hidrógeno a una presión de 700 bar y de 0.15–1.6 millones de dólares a 350 bar, dependiendo de la capacidad de suministro diaria. El coste real de construir una estación de este tipo varía considerablemente entre países, principalmente como resultado de las diferentes medidas de seguridad y los requisitos normativos. pesar de los costos iniciales más altos que la infraestructura de carga de BEV, Las estaciones de repostaje de hidrógeno pueden ofrecer ventajas significativas cuando se implementan a mayor escala, como un reabastecimiento de combustible más rápido y requerimientos de espacio en torno a 15 veces más bajos, así como costes de inversión final potencialmente más bajos. El consumo de energía por kilómetro tiende a ser mayor en vehículos grandes utilizados durante mucho tiempo sobre largas distancias. Esto significa que los costes de combustible generalmente representan una parte mayor de los

costes totales de los vehículos, y para vehículos de servicio pesado (como camiones de largo recorrido, autobuses interurbanos y flotas de automóviles comerciales). Como el coste de capital de un automóvil oscila entre el 70% y el 95% del coste total de propiedad, dependiendo del vehículo, será imperativo reducir el coste de los sistemas de pila de combustible y tanques de almacenamiento de hidrógeno para lograr la competitividad en costes con otras opciones. El caso es algo diferente para los camiones, para los cuales el coste de capital varía del 40% al 70% del coste total de propiedad, lo que significa que las reducciones de costes para el hidrógeno entregado son igualmente importantes. Los compradores de automóviles suelen considerar el coste total de propiedad como uno entre varios criterios de decisión. Actualmente, FCEV son generalmente más caros que los coches eléctricos de batería, debido al alto coste de la pila de combustible y de los tanques de combustible y al hecho de que generalmente están diseñados para trayectos más largos. La competitividad mejora si se asume el mismo rango de trayecto para FCEV y BEV, aunque tal rango solo sería posible hoy para un número limitado de modelos BEV. Si las reducciones de costes a través de economías de escala redujeran los costes de las celdas de combustible a 50 \$/kW y los de las baterías caen a 100 \$/kWh, los FCEV se volverían competitivos con los BEV a una distancia de 400 km de recorrido. Si los costes de las celdas de combustible solo cayeran a 75 \$/kW, debido a como se planteó anteriormente a la necesidad de requisitos de durabilidad, entonces los FCEV se volverían competitivos con los BEV en un rango de 500 km de recorrido. Esto subraya el hecho de que los FCEV pueden resultar económicamente atractivos para los consumidores que priorizan una mayor autonomía. La utilización de la infraestructura de repostaje es otro factor determinante de la competitividad futura de los FCEV. En la fase de implementación inicial, se puede esperar que el coste del combustible de hidrógeno oscile entre el 12% (a 9 \$/kgH₂) al 22% (a 18 \$/kgH₂) del coste total de propiedad. Como se discutió anteriormente, el coste adicional contabilizado por la estación de repostaje de hidrógeno depende del tamaño y la utilización, estaciones con una capacidad de 200 kgH₂ por día que dispensan combustible al 10-33% de la capacidad agregan un margen de 4-13 \$/kgH₂, y ese margen disminuye con el tamaño de la estación y una mayor capacidad de utilización. El riesgo de estaciones de repostaje de hidrógeno subutilizadas destaca la importancia de asegurar una alta utilización para reducir los costes en las etapas iniciales de implementación de los FCEV, incluso en automóviles, de modo que los costos de combustible sean menos determinantes. Esto sugiere que los BEV y los FCEV podrían complementarse entre sí como opciones alternativa que satisfacen a diferentes consumidores, siendo los FCEV que ofrecen las mejores oportunidades para los vehículos que tienen que recorrer grandes distancias, con requisitos de reabastecimiento rápido y en regiones con acceso fácil al hidrógeno. Además, sugiere que una vez que se haya instalado una infraestructura de reabastecimiento de hidrógeno los FCEV ligeros incorporados con diferentes configuraciones podrían aprovechar las mejoras de coste y rendimiento tanto en pilas de combustible como en baterías. Los FCEV de servicio pesado tienden a ser más inmediatamente competitivos frente a los BEV que en el caso de los automóviles ligeros. En el caso de los camiones de servicio pesado de larga distancia, los costes de las pilas de combustible son más altos que los de los vehículos ligeros, principalmente como resultado de altos requisitos de durabilidad. Esto actualmente requiere de un aumento de la carga de catalizador, lo que se traduce en mayores costes. Los costes futuros de los sistemas de celdas de combustible para los camiones se estiman en 95 \$/kW para un volumen de producción de 100000 unidades. Incluso con los costes actuales de las pilas de combustible, los FCEV en general podrían ser competitivos contra los BEV en aplicaciones de servicio pesado en el intervalo de más de 600 km si se pudiera suministrar hidrógeno a menos de 7 \$/kgH₂, aunque el

precio exacto del hidrógeno al que se vuelven competitivos depende del kilometraje anual total y otras características operativas.

El impacto sobre la eficiencia energética general de los FCEV depende en gran medida de la producción del hidrógeno y su transporte, como así como la tecnología de pila de combustible en el vehículo que convierte la energía almacenada en hidrógeno para conducir el vehículo. Los opositores a los FCEV argumentarán que el vehículo basado en hidrógeno es por naturaleza inferior a los vehículos a batería, por el simple hecho de que hay que producir el hidrógeno a partir de la electricidad (por electrólisis), y luego de vuelta a la electricidad por lo que se tiene alguna pérdida de energía. Sin embargo, este no es el caso cuando examinamos la cadena de valor del hidrógeno con más detalle. Las eficiencias energéticas de los diferentes y variados métodos de producción de hidrógeno varían del 23% al 69%. La eficiencia energética del proceso de producción de hidrógeno se compone de dos partes diferenciadas, la eficiencia en la extracción y recuperación de la materia prima y la eficiencia de convertir el combustible en hidrógeno. El hidrógeno puede ser almacenado y entregado comprimido como gas, líquido o sólido, siendo los dos primeros los métodos más comunes. Comprimir hidrógeno como líquido para su transporte y almacenamiento tiene una eficiencia energética que oscila entre el 54-60% debido a las pérdidas de eficiencia debido principalmente a la energía necesaria para licuar criogénicamente el hidrógeno. El comprimir hidrógeno en forma de gas es un proceso más eficiente, pero todavía incurre en una pérdida de eficiencia del sistema. La eficiencia energética del proceso para obtener por compresión el hidrógeno gaseoso es aproximadamente del 72-80%. La eficiencia energética del tanque a la rueda (TTW) de las pilas de combustible está entre el 36-45%, convirtiendo el hidrógeno primero en electricidad y luego en energía mecánica. La eficiencia energética general del pozo a la rueda de toda la cadena de valor para los FCEV se puede calcular simplemente por el producto de las eficiencias energéticas parciales de cada etapa y oscila por tanto entre el 4-25%. Un análisis similar se puede establecer para los actuales motores alternativos de combustión interna (MACI) y para los BEV. Un resumen de estos análisis se muestra en la tabla 31.

Tabla 31- Análisis WTW para diferentes tipos de vehículos.

Análisis WTW				
Eficiencia energética (%)	Producción H_2	H_2 entregado	Uso	Eficiencia energética general WTW
FCEV	23-69	64-80	36-45	4-25
BEV	35-60	81-85	65-82	18-42
MACI	82-87	99	17-21	14-18

Las pérdidas de energía de los FCEV comparados con los BEV se deben a la conversión que existe de la electricidad en hidrógeno como en el caso de los electrolizadores. Los rangos de eficiencia energética en la producción de electricidad se debe a los diferentes métodos de producción de la misma y del mix de generación de electricidad de cada región o país. La eficiencia energética media del proceso de transmisión de la electricidad se mueve entre el 90-94%, y tiene una eficiencia energética durante el proceso de carga del 90%. Los BEV tienen pérdidas de energía durante la conversión de la electricidad para mover vehículo, incluyendo las pérdida del motor

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

eléctrico, la conversión de CC a CA, rozamientos en las piezas auxiliares y sistemas de transmisión, excluyendo el proceso de carga. En cuanto a los MACI tienen pérdidas energéticas durante la minería, refino, con muy pequeña cantidad de energía perdida durante el proceso de transporte, debido a la evaporación, derrame o adhesión a los contenedores, en la etapa de uso las pérdidas son básicamente en forma de calor. La eficiencia actual está de los MACI está cerca del límite después de años de mejoras.

Durante el funcionamiento de los FCEV se convierte el hidrógeno en electricidad dentro la pila de combustible y luego convierte esta electricidad en trabajo mecánico. La última parte es realizada por un motor eléctrico y un inversor, que tiene la misma eficiencia energética que los instalados en los BEV. La diferencia en términos de eficiencia energética entre los FCEV y BEV es debida principalmente por la pérdida de energía durante la conversión de hidrógeno en electricidad, que es alrededor del 45-55%. Sin embargo, a medida que avanza la tecnología, se puede recuperar más calor de la pila de combustible de forma que se puede suministrar al vehículo, aumentando la eficiencia en torno a un 5%.

Aunque el vehículo de pila de combustible de hidrógeno ha sido considerado como un nuevo vehículo verde energéticamente que solo produce agua como emisión durante su funcionamiento, el proceso de cómo se produce el hidrógeno, se almacena, se entrega y se repuesta produce gases de efecto invernadero y causa impactos ambientales. Las emisiones de CO_2 que se realizan durante la producción del hidrógeno a partir del gas natural mediante el SMR representan aproximadamente el 60% de las emisiones totales de CO_2 de un FCEV desde la perspectiva del ciclo de vida. De este modo la etapa de producción del hidrógeno es fundamental para asegurar un rendimiento bajo en carbono de los FCEV. El ciclo de vida de las emisiones de GEI de las diferentes vías de producción de hidrógeno varían, la electrólisis de agua basada en un mix de generación variado tiene el rango más amplio de emisiones de GEI, mientras que la electrólisis con renovables es la mejor ambientalmente. Tanto para los FCEV como los BEV sus emisiones a lo largo del ciclo de vida varían dependiendo de la fuente de hidrógeno y electricidad. Los FCEV producen menos emisiones que los vehículos convencionales, pero cuando se analizan a través su ciclo de vida total, los FCEV no son tan verdes después de todo. Pero existe una perspectiva de futuro mucho más limpia para la producción del hidrógeno lo que redundará en que los FCEV sean mucho más amigables con el medioambiente. Entre las razones para ello podrían ser la introducción de más energías renovables en el mix de generación de electricidad, aumento de la producción de hidrógeno mediante electrólisis con electricidad de fuentes renovables o no contaminantes, el aporte dentro del mix de producción de hidrógeno de la electrólisis es sólo de entre el 2-4% luego existe mucho campo de mejora. Aparte de este aspecto los BEV y los FCVE tienen altos porcentajes de sus emisiones asociadas al ciclo de vida en relación con los procesos de fabricación y del final del ciclo de vida. Las emisiones de gases de efecto invernadero de la fabricación del sistema de pila de combustible son alrededor de la mitad de las emisiones de GEI del proceso de fabricación y eliminación del FCEV. El sistema también se compone de otros componentes que tienen otro tipo de impactos medioambientales. Es el caso del platino que se usa en las capas de catalizador, pero que cada vez se reduce más su utilización. Al considerar los BEV, a menudo se puede malinterpretar que los BEV no tienen emisiones de GEI. Si bien esto es relativamente cierto durante la fase de operación, la fabricación del propio BEV deja una considerable huella de carbono. De hecho, los BEV dejan más huella de carbono que los FCEV y los MACI durante el proceso de fabricación. En primer lugar, el uso y la tendencia de los materiales de los FCEV son bastante diferentes de los BEV. Para BEV, el coste de una batería puede estar relacionado en un 75% con sus materiales como el litio y cobalto, y por lo tanto, es poco probable que disminuya en una proporción similar a los sistemas de pilas de combustible en el futuro. Además, la fabricación de la batería

representa la mayor emisión de GEI del ciclo de vida de un BEV. Esto se debe principalmente al uso intensivo de energía en el proceso de fabricación de las baterías de iones de litio. La fabricación de la batería requiere extraer y refinar metales de tierras raras, y es un proceso intensivo en energía debido a las altas condiciones de calor y esterilidad involucradas. En el proceso de producción de baterías, casi el 50% de las emisiones de GEI proceden del montaje y fabricación de batería, mientras que la mitad restante principalmente proviene de la minería de materias primas, proceso de refinación y procesamiento. Además, la minería y el reciclaje de los metales relacionados también suponen una contaminación. El reciclaje es uno de los temas más importantes temas para el análisis de impacto medioambiental durante el ciclo de vida. Los impactos negativos durante el proceso de eliminación provienen principalmente de materiales metálicos contaminados y el consumo de energía durante el reciclaje. En orden para reducir el impacto medioambiental negativo durante el un ciclo de vida del FCEV, además de reducir las emisiones de GEI de la fabricación del FCEV adoptando procesos y tecnologías de fabricación más avanzados, es importante disminuir el potencial de contaminación ambiental de la eliminación del FCEV y reducir el consumo de material a través del reciclaje. Un FCEV típico ofrece el menor impacto ambiental y emisiones de GEI a lo largo de su ciclo de vida en comparación con los BEV y MACI, que pueden ser resumirse debido a, menores emisiones durante su ciclo de vida en relación con el ciclo de producción, dispensado y uso comparándolo con los MACI, y menores emisiones durante su ciclo de vida y menor utilización de materiales peligrosos durante el uso/vertido durante los procesos de fabricación y final del ciclo de vida si se comparan con los BEV. En el futuro, se anticipa que el impacto medioambiental de los FCEV seguirá mejorando a cusa de, mejoras en los procesos de producción de hidrógeno, mejoras en la tecnología de las pilas de combustible, mejoras en el uso del platino en las celdas de combustible y de otros materiales en las pilas dentro del balance de planta, y mejoras en los procesos de reciclado al final de la vida útil.

En conclusión, según el análisis de este trabajo, el binomio formado por las pilas de combustible e hidrógeno tiene un gran potencial para impulsar el futuro de la movilidad. Muchas regiones están reconociendo esta tendencia y están centrando muchos esfuerzos políticos sobre el desarrollo de la tecnología de pilas de combustible, y en la cadena de suministro e infraestructuras para el hidrógeno en múltiples frentes. Por sus características como el rápido repostaje, similar a los MACI, alta densidad de energía, es decir, menor peso que los BEV, los FCEV son una solución extremadamente atractiva para vehículos ligeros, pesados y comerciales. También se ha expuesto que se pronostica que la economía de los FCEV superará a los BEV y MACI en las aplicaciones específicas. En general, se estima que el TCO de los FCEV disminuirá en casi un 50% durante los próximos 10 años, impulsado por varios factores como la disminución del precio del sistema de pila de combustible, economías de escala, uso de energías renovables para producir hidrógeno, así como la maduración de las infraestructuras de hidrógeno. Por último, los FCEV dan lugar a menores emisiones de gases de efecto invernadero durante el ciclo de vida en comparación con BEV y MACI y muestran el mayor potencial de margen de mejora, debido a un mayor uso de energías renovables en la producción de hidrógeno.

El sector de los edificios a escala global representa el 30% del uso global de energía final, casi las tres cuartas partes del que se utiliza para calentar espacios, producir agua caliente y cocinar. Esta gran cantidad de energía se produce mediante biomasa sólida, a partir del uso directo de combustibles fósiles (la mayor parte gas natural), de equipos eléctricos convencionales y redes de calor urbana. En general, casi el 28% del CO_2 emitido relacionado con el uso de la energía resultan del uso de energía en los edificios. Reemplazar el suministro de calor con alternativas bajas en carbono y reducir la demanda de calor mediante la mejora de los edificios es un desafío. La toma de

decisiones para el uso de energía en los edificios es compleja y depende del tipo de edificio, ubicación, propiedad, preferencias del cliente, costes de equipo, precios de la energía y conveniencia general, entre otros factores. Esta pluralidad de variables significa que es probable que en el futuro coexistan diversas fuentes de energía y tecnologías, desde calderas de gas natural a bombas de calor eléctricas, calefacción urbana y calefacción solar térmica. El hidrógeno tiene el potencial para contribuir a la transición energética mediante mezclas con el gas natural o la producción de metano, y estrategias a largo plazo para descarbonizar el calor, como la producción de hidrógeno puro a partir de renovables. Al hacerlo, puede hacer uso de los edificios y las infraestructuras de la red de energía existentes para proporcionar flexibilidad y continuidad. El potencial de demanda futura del hidrógeno para los edificios pueden darse por oportunidades que se centran en dos opciones principales, la mezcla de hidrógeno en las redes de gas natural existentes, y el uso directo de hidrógeno para la producción de calor en edificios. El hidrógeno también podría usarse indirectamente para calentar o enfriar las redes de energía del distrito locales que luego suministran a los edificios. La cogeneración de calor y energía (CHP) es una tecnología que podría proporcionar una eficiencia energética primaria muy alta al sector de los edificios. Diferentes técnicas de conversión de energía podrían utilizarse para construir los sistemas de cogeneración para hogares. La tecnología del futuro para los sistemas de cogeneración es la pila de combustible, debido a sus inherentes ventajas. Estas ventajas son, por ejemplo, la mayor eficiencia eléctrica en comparación con los motores de combustión, funcionamiento silencioso y una conversión de energía de baja emisión en términos de hidrocarburos, monóxido de carbono y emisiones de óxidos de nitrógeno. La mayor eficiencia eléctrica de las pilas de combustible en los sistemas de cogeneración conducen a menores emisiones de dióxido de carbono. En las calderas convencionales casi el 100% de la energía primaria se convierte en calor utilizado en los hogares para calentar las habitaciones o para proporcionar agua caliente. El gas natural es hoy en día la principal fuente de energía primaria en el sector de los edificios. La conversión de energía primaria fósil en energía eléctrica genera un enorme calor residual en las centrales eléctricas centralizadas. Por lo general, el nivel de temperatura del calor residual es demasiado bajo para fines de calefacción urbana. Por lo tanto, el calor residual es rechazado al medio ambiente. Las torres de enfriamiento de las centrales eléctricas centralizadas son el resultado visual del rechazo del calor residual como vapor al medio ambiente. Este calor perdido del rechazo es una contribución directa al calentamiento global. El concepto de cogeneración descentralizada de calor y energía es producir la energía eléctrica donde se puede utilizar el calor residual. Las casas unifamiliares y multifamiliares son el lugar ideal para tal aplicación. El calor residual podría usarse para calentar las habitaciones y proporcionar agua caliente sanitaria. En este concepto el hogar se convierte en una cuasi torre de enfriamiento. Entonces el calor residual de la producción de energía eléctrica contribuye menos directamente al calentamiento global. Además, los sistemas de cogeneración descentralizados en cada casa ayudan a aumentar la eficiencia y a tener menos emisiones de CO_2 comparado con las centrales eléctricas centralizadas. Estos sistemas instalados en una casa aislada o en un edificio multifamiliar se denominan sistemas micro-CHP (μCHP) con una potencia de salida eléctrica en el rango de 1-10 kW. Los sistemas basados en pilas de combustibles se pueden utilizar para construir estos sistemas micro-CHP, llevando a unos ahorros de energía primaria que dependen de la eficiencia eléctrica, y la eficiencia general del sistema μCHP . Uno de los principales requisitos de los clientes es una alta eficiencia eléctrica. Este requisito es el resultado de dos consideraciones más o menos simples del dueño de la casa, el progreso tecnológico conduce a un mejor aislamiento térmico de los edificios y por lo tanto a una demanda de calor decreciente, y el aumento del nivel de vida conduce a una mayor demanda de energía eléctrica. La calefacción por pila de combustible puede abordar esta tendencia en el mejor de los casos debido a su capacidad para lograr mayores eficiencias eléctricas

que los motores de gas natural en sistemas μ CHP. La calefacción por pila de combustible como el sistema μ CHP fácilmente podría alcanzar eficiencias eléctricas superiores al 40%. La energía eléctrica y la energía mecánica son formas de energía, que se puede colocar en el mercado. En la visión del cliente, una alta eficiencia eléctrica del sistema μ CHP conduce a una mejora en la viabilidad económica. Sin embargo, un sistema μ CHP solo puede funcionar si la casa es un sumidero de calor y puede absorber el calor del sistema μ CHP. Si la casa como sumidero de calor desaparece, el sistema μ CHP no podría funcionar más tiempo o el calor debería verse al medioambiente. En este caso el sistema μ CHP no sería mejor que una planta de energía centralizada y contribuiría al calentamiento global. Como en verano sólo se necesitaría agua caliente el tiempo de funcionamiento de estos sistemas es limitado. Una mayor eficiencia eléctrica del sistema μ CHP conduce a una menor eficiencia térmica, que ayuda a extender el tiempo de ejecución del sistema μ CHP durante el verano. Otra opción para aumentar el tiempo de ejecución durante el verano es acoplar los sistemas μ CHP con un almacenamiento de calor a largo plazo. Así el hogar también está durante el verano como sumidero de calor para el sistema μ CHP. En invierno, el calor almacenado podría utilizarse para cubrir la demanda de calor de los hogares. Este tipo de sistemas de almacenamiento todavía no están muy desarrollados. Otro requisito del cliente es un funcionamiento silencioso y sin vibraciones del sistema μ CHP en la casa para reducir o eliminar la contaminación acústica. Los sistemas de pila de combustible casi no tienen partes giratorias, excepto ventiladores o bombas de circulación. Las pilas de combustible logran una conversión de energía muy silenciosa de energía química en energía eléctrica. No está demostrado pero se piensa que al tener muy pocas partes mecánicas en movimiento el mantenimiento también es menor. Además, los aparatos de calefacción de pila de combustible tienen la capacidad de producir energía eléctrica y calor sin formar contaminantes del aire como óxidos de nitrógeno o dióxidos de azufre. Esto muestra las muy impresionantes ventajas medioambientales de los aparatos de calefacción de pilas de combustible. Las ventajas inherentes de los aparatos de calefacción de pila de combustible se pueden resumir como la alta eficiencia eléctrica, funcionamiento silencioso y sin vibraciones, bajas emisiones de contaminantes atmosféricos y un alto potencial de reducción del dióxido de carbono. Todas las pilas de combustible comunes necesitan hidrógeno como combustible. Por lo general, los hogares y edificios actuales no tienen actualmente una infraestructura de hidrógeno. Una infraestructura de hidrógeno se dará más o menos a largo plazo, no será realidad a corto plazo para los aparatos de calefacción de pila de combustible. Entonces el hidrógeno necesario debe producirse en el aparato de calefacción de pila de combustible utilizando los combustibles que se usan en los hogares. En general el gas natural, el gasóleo de calefacción y el gas propano líquido (GLP) están disponibles en los hogares. Estos hidrocarburos se pueden utilizar para producir hidrógeno y por tanto para hacer funcionar la pila de combustible. En principio, todos los aparatos de calefacción de pila de combustible tienen la misma configuración de sistema. Los hidrocarburos serán convertidos en gases ricos en hidrógeno por el procesador de combustible. Después, los gases ricos en hidrógeno y el oxígeno del aire se convertirán en la pila de combustible en energía eléctrica. La salida eléctrica de la pila de combustible impulsa a un inversor a convertir la corriente continua en una corriente alterna conforme a la red, que se puede utilizar por parte del cliente o alimentar a la red eléctrica. El calor del proceso se utilizará para proporcionar calor al procesador de combustible para convertir más hidrocarburos y el exceso de calor del proceso se utilizará para proporcionar calor a las habitaciones y al agua caliente sanitaria.

Vivimos en un entorno altamente tecnificado. Así, el suministro constante de energía es esencial para muchas aplicaciones. Especialmente las tecnologías de la información y comunicación son esenciales para procesos, flujos de trabajo y transacciones comerciales. La creciente demanda de seguridad pública da como resultado equipos en

funcionamiento continuo para sistemas de control e información o vigilancia de seguridad. A fin de apoyar esta columna vertebral de nuestra vida diaria, las infraestructuras críticas son a menudo equipadas con fuentes de alimentación ininterrumpida (UPS). Del mismo modo es imprescindible la adopción de sistemas de suministro eléctrico de emergencia para pequeñas aplicaciones. Las pilas de combustible ya pueden utilizarse para tales aplicaciones. Las ventajas de utilizar las pilas de combustible son: (1) el proceso electroquímico no está sujeto a envejecimiento durante el modo de espera no activo, (2) los costes de mantenimiento y renovación son sustancialmente reducidos en comparación con una unidad UPS actual, (3) los costes de mantenimiento son significativamente reducidos en comparación con un motor de combustión interna, (4) funcionamiento silencioso y sin emisiones.

Las pilas de combustible portátiles se pueden clasificar en dos tecnologías principales, las pilas de pilas de combustible de baja potencia que se pueden integrar en sistemas que son pequeños y lo suficientemente ligeros como para ser portátiles, las tecnologías más interesantes que están relacionadas con nuevas técnicas de microfabricación que conducen a nuevos conceptos para micro-celdas de combustible. Los sistemas de pilas de combustible de la primera categoría ya están comercialmente disponibles mientras que las micro-pilas de combustible todavía están sujetas a I+D. Una segunda categorización está dada por el combustible a convertir en el sistema de pila de combustible. Las pilas de combustible que consumen hidrógeno o metanol se utilizan normalmente para aplicaciones portátiles.

El hidrógeno juega un papel insignificante en el sector energético actual representando menos del 0,2% de la generación eléctrica. Esto está relacionado principalmente con el uso de gases de la industria del acero, plantas petroquímicas y refinerías. Pero existe la posibilidad de que esto cambie en el futuro. La co-combustión de amoníaco podría reducir la intensidad de carbono de la energía del carbón convencional y las turbinas de gas de hidrógeno y las turbinas de gas de ciclo combinado podrían ser una fuente de flexibilidad en los sistemas eléctricos con cuotas crecientes de renovables variables. En forma de gas comprimido, amoníaco o metano sintético, el hidrógeno también podría convertirse en una opción de almacenamiento para equilibrar las variaciones estacionales en la demanda de electricidad o la generación de las fuente renovables. En este apartado existen algunas novedades técnicas bajo investigación como en sistemas de generación distribuida basados en pilas de combustible bajo presión atmosférica. También se están investigando sistemas basados en SOFC de gran escala a alta presión para su inclusión en plantas de generación eléctrica. Son sistemas que podrían superar la eficiencia de las últimas plantas GTCC. En particular, el sistema de triple ciclo combinado, en el que la SOFC está conectada a la parte aguas arriba del GTCC, ha atraído la atención como una tecnología de alta eficiencia, que podría lograr una eficiencia de generación de energía de más del 70% en base al PCI, reflejando el hecho de que el gas natural está atrayendo la atención por la ocurrencia de la revolución del gas de esquisto (shale gas). Este sistema se basa en el concepto de sistema híbrido que genera electricidad tanto de la SOFC como de la turbina de gas (GT). La SOFC genera electricidad a partir del gas natural y el aire ambiente comprimido por el compresor acoplado a la GT. Como el gas combustible de escape de la SOFC contiene una cierta cantidad de combustible no utilizado y aún permanece a alta temperatura, el gas de escape SOFC puede ser utilizado para generar electricidad adicionalmente por la GT acoplado. Este eficaz uso en dos etapas del combustible conduce a una mayor eficiencia de generación de energía, en comparación con la generación de energía dada por la SOFC solamente. Además, se puede utilizar el calor de escape de la GT para suministrar vapor o agua caliente. Un sistema de triple ciclo combinado es un sistema unificado en el que se coloca la SOFC en la sección aguas arriba del GTCC para que la energía del combustible fósil se convierta en electricidad a través de una cascada de tres etapas, que comprende la SOFC, una

turbina de gas (GT) y una turbina de vapor (ST). Se puede lograr una eficiencia de generación de energía extremadamente alta, hasta un 70%-PCI en sistemas de 100 MW y más del 60%-PCI en sistemas de 10 MW, utilizando gas natural como combustible. Cuando la energía del combustible fósil, incluido el carbón, es utilizada por el sistema en cascada que comprende las tres etapas, SOFC, GT y ST, se puede lograr un nivel extremadamente alto de eficiencia general en la generación de energía del 63% sin la restricción de la eficiencia de Carnot para sistemas térmicos. Esto se logra usando el principio del sistema de ciclo combinado triple. El GTCC con una eficiencia de generación de energía del 53%, y una temperatura del gas de entrada de la turbina de gas tan baja como 1200 °C, y la SOFC con una eficiencia de generación de energía del 50%. Se produce una mejora considerable de la eficiencia en comparación con las máquinas térmicas existentes. Entre los diversos sistemas de ciclo combinado triple, los sistemas de gas natural, que son limpios y fáciles de manejar, probablemente se desarrollarán e implementarán primero. Sin embargo, debido a que una SOFC puede utilizar gas de síntesis de la gasificación de carbón como combustible, es posible el desarrollo de un sistema de ciclo combinado triple, IGFC, compuesto por un sistema IGCC y un sistema SOFC. El sistema IGFC se considera especialmente ventajoso porque puede superar los problemas ambientales actualmente asociados con las centrales eléctricas de carbón sin perjudicar la viabilidad económica del carbón. Se espera una alta eficiencia del 60% para un sistema de generación de energía a base de carbón de este tipo (eficiencia en base PCI), excluyendo la energía utilizada para la recolección de CO_2 del escape. El IGFC se realizará fácilmente en el futuro si se es capaz de optimizar el sistema utilizado para limpiar el gas de síntesis generado en el gasificador y el avance de las tecnologías de los sistemas tanto para la SOFC de triple ciclo combinado triple a gas y el IGCC.

6. CONCLUSIONES.

Se ha realizado un enorme trabajo para el desarrollo de la generación de tecnologías de producción de H_2 . La producción a gran escala de hidrógeno a partir de gas natural y otros hidrocarburos disponibles a través de procesos de reformado catalítico sigue siendo la fuente de hidrógeno más barata. El SMR es la tecnología estándar empleada en la industria para la producción de H_2 , pero produce cantidades masivas de CO_2 que tienen su correspondiente impacto sobre el calentamiento global. Un enfoque para reducir las emisiones de CO_2 es aplicar los métodos de reformado a precursores renovables alternativos. Los precursores de biomasa derivados de cultivos de plantas, residuos agrícolas, biomasa leñosa, etc., se utilizan para generar calor, electricidad y combustibles líquidos para el transporte como el etanol. Los precursores de biomasa limpia se convierten en una mezcla gaseosa de la que se extrae hidrógeno mediante procesos de reformado. Debido a que estas tecnologías ya están avanzadas después de décadas de investigación y desarrollo, es poco probable que haya una mejora sustancial en el rendimiento de las mismas en los próximos años. Sin embargo, las mejoras en el rendimiento pueden provenir de nuevos desarrollos catalíticos y nuevos diseños de reactores, tales como reactores de membrana catalítica que mejoran la conversión del gas de síntesis cambiando el equilibrio de la reacción. Existe la necesidad de desarrollar procesos no convencionales para la producción de hidrógeno renovable fuera del ciclo del carbono. Una de las tecnologías de energía renovable más prometedoras es la producción de hidrógeno a través de la división del agua mediante energía solar. Los ciclos redox de óxidos metálicos de dos etapas se consideran uno de los ciclos termoquímicos más atractivos para la producción solar de hidrógeno en la práctica, teniendo en cuenta su sencillez y potencial para alcanzar altas eficiencias energéticas y exergéticas, pero a ello siguen asociados importantes desafíos técnicos relacionados con la altísima temperatura necesaria para la reducción térmica de los sólidos. Por consiguiente, el progreso en la ciencia de los materiales aplicada al desarrollo de materiales con una temperatura de reducción más baja y una alta capacidad de división del agua sigue siendo un desafío. La reacción de división del agua utilizando la tecnología de la energía fotónica en superficies semiconductoras ofrece la tecnología de energía renovable más prometedora en la producción de hidrógeno. Sin embargo, más de tres décadas después de los informes iniciales de la división del agua fotoinducida en electrodos semiconductores, la producción eficiente de hidrógeno con energía solar basada en este concepto sigue siendo un gran desafío tecnológico. Mejorar la eficiencia de los fotocatalizadores requiere de desarrollos basados en la comprensión de los factores sofisticados que determinan la fotoactividad para la reacción de separación del agua. Por otro lado, es probable que la búsqueda de nuevos materiales fotocatalíticos mejorados con propiedades semiconductoras y electroquímicas más desarrolladas sean la clave de su prometedor progreso.

Aunque el reformado con vapor del gas natural es una tecnología madura, existen nuevos procesos para resolver los inconvenientes que tienen las plantas convencionales. En estos nuevos procesos, las membranas y la adsorción mejorada evolucionarán las restricciones termodinámicas, aumentando el rendimiento de producción de hidrógeno entre otros beneficios. Existe una gran variedad de materias primas no renovables para la producción de hidrógeno por reformado con vapor, desde gas natural hasta el diesel. El combustible para aviones y el diésel son materias primas complejas con problemas en la estabilidad de los catalizadores como resultado de la coquización y el envenenamiento por azufre. Se están llevando a cabo una gran cantidad de investigaciones para desarrollar catalizadores más estables. Los catalizadores bimetálicos y la adición de Rh como promotor son dos opciones en este campo. Los microrreactores son sistemas de reacciones químicas prometedoras para su aplicación en dispositivos electrónicos y

producción de energía a bordo en vehículos. Algunas ventajas de los microrreactores en la producción de hidrógeno son el resultado de la intensificación del proceso que combina la reacción de reformado y la entrada de la energía requerida en un lugar de pequeñas dimensiones.

A pesar de los problemas de las materias primas no renovables como la contaminación ambiental y el agotamiento de los recursos, actualmente el principal proceso para la producción de hidrógeno es el reformado con vapor del gas natural. Es posible que esta situación no cambie a corto plazo. Probablemente, a largo plazo, la contribución a la producción de hidrógeno por reformado con vapor de materias primas renovables como bioaceite, bioetanol, biodiesel y la glicerina será mayor. Las pilas de combustible son dispositivos con alta eficiencia energética, muy superior a la de los motores alternativos de combustión interna. Debido al alto coste de la energía, se espera un aumento en el uso y desarrollo de nuevas pilas de combustible. El principal combustible de las pilas de combustible existentes es el hidrógeno. Los requisitos de pureza de las nuevas pilas de combustible influirán en los procesos de reformado de las diferentes materias primas. Además, si los problemas derivados del almacenamiento y la distribución del hidrógeno se resuelven, dará lugar a un efecto en el desarrollo de procesos de generación a bordo de hidrógeno a partir de combustibles líquidos. Otra tendencia que se espera tenga lugar en el reformado con vapor es la implementación de membranas y/o la sorción mejorada en los procesos industriales. La alta eficiencia energética del reformado autotérmico influirá en su uso industrial. Los microrreactores serán sistemas de reacción química con alto impacto en la producción de hidrógeno por reformado con vapor en el futuro.

La necesidad de hidrógeno como vector de energía limpia se está dando de forma relativa en todo el mundo. Su producción mediante reformado de bioalcoholes es un tema de interés medioambiental y energético que merece la pena analizar. Los importantes esfuerzos realizados hasta la fecha permitieron que algunos sistemas catalíticos eficientes y estables fueran construidos para reformar etanol o butanol, pero los resultados obtenidos parecen no ajustarse al objetivo requerido principalmente porque estos compuestos oxigenados no son térmicamente estables y se descomponen o deshidratan fácilmente para formar muchos compuestos intermedios que pueden evolucionar a través de diferentes vías de reacción para formar varios productos indeseables. Además, la formación de coque no es fácilmente manejable, principalmente cuando se opera a bajas temperaturas de reacción. Al aumentar la temperatura de reacción, se puede reducir la formación de coque pero las corrientes de gas de salida contendrán altas concentraciones de CO y el catalizador puede desactivarse rápidamente debido a la sinterización de metales. Generalmente, tanto a bajas como a altas temperaturas, los catalizadores basados en metales nobles son eficientes; sin embargo, los catalizadores basados en Ni y Co también muestran una actividad satisfactoria pero de baja estabilidad. La producción de hidrógeno por SR del glicerol sigue siendo controvertida en vista de la economía, aunque la SR de hidrocarburos parece ser la tecnología más económica y eficiente utilizada en la industria principalmente para la producción de hidrógeno a escala comercial. Las dificultades principales son que cada molécula de glicerol contiene menos átomos de hidrógeno que cada molécula de hidrocarburo y que el glicerol es un carbohidrato y hay más redes sofisticadas de reacción durante la SR, lo que requiere la costosa purificación del hidrógeno. Como resultado, la producción de hidrógeno a partir del reformado de glicerol sigue siendo antieconómica.

El gas hidrógeno se utilizará en todo el mundo como portador de energía que complementa a la electricidad en un futuro previsible, pero la tecnología de producción de hidrógeno debe ser económicamente factible y respetuosa con el medio ambiente y

garantizar criterios de calidad del hidrógeno producido. Para superar los retos para permitir la comercialización, múltiples colaboradores tienen la necesidad de tener un papel activo en la promoción de la industrialización de los sistemas de biorrefinería. Las biorrefinerías pueden tener un papel importante en minimizar el calentamiento global al complementar la demanda de energía, productos químicos y materiales sostenibles, y potencialmente ayudar a la seguridad e independencia energética, y crear nuevas oportunidades y mercados en un movimiento hacia la fabricación de base biológica. El crecimiento de una economía de base parcialmente biológica ayudará a fomentar el crecimiento económico y las oportunidades de creación de empleo, especialmente en zonas rurales donde los ingresos y las perspectivas económicas son limitados. Las biorrefinerías futuras serán análogas a las refinerías de petróleo modernas, utilizando biomasa o combustibles de oportunidad como materia prima, lo que provocará una transición del carbono fósil a más producción de base biológica sostenible en todas las industrias. Esto podría fundamentalmente remodelar el panorama industrial y tener un impacto particular en la seguridad energética y el cambio climático, creación de nuevos mercados y fomentar la colaboración. El principio básico de la biorrefinería es que cada biorrefinería debe convertir no solo su correspondiente materia prima en una multitud de productos valiosos como los que pueden producirse en una refinería de petróleo, sino también aquellas que pueden no ser accesibles en las refinerías de petróleo.

La gasificación se ha considerado próxima a la comercialización. Sin embargo, muchos problemas necesitan ser considerados todavía:

1. La tecnología de gasificación debe tener un mejor marco teórico con prototipos probados y pruebas de duración a largo plazo.
2. Se requiere un suministro de materia prima sostenible.
3. Se requieren mano de obra motivada y cualificada.
4. Se requiere de ampliación, demostración, replicación y optimización para comercializar esta tecnología. La demostración y la familiaridad con la tecnología son fundamentales, mientras que la replicación y la optimización ayudará a reducir los costes de capital.
5. El intercambio de información y conocimientos entre universidades y empresas es importante para ir persiguiendo esta tecnología.
6. Se necesitan normativas claras sobre las normas de emisión y otros aspectos de salud y seguridad.

Los electrolizadores de agua PEM presurizados se están desarrollando, fabricando, y se encuentran comercialmente disponibles porque algunos mercados emergentes de hidrógeno, como en el caso de estaciones para aplicaciones de movilidad, de servicios ofrecidos a redes eléctricas o de almacenamiento de electricidad, requieren de hidrógeno comprimido de grado electrolítico. Hay pilas autopresurizadas disponibles sin un gasto de capital significativo de hasta aproximadamente 30-50 *bar*, pero presiones más altas requieren recipientes de presurización y equipos específicos presurizados que tienden a hacer el proceso menos interesante económicamente. Por lo tanto, la electrólisis PEM presurizada del agua, por sí sola no suele ser suficiente para alcanzar los niveles de presión requeridos para los procesos posteriores (por ejemplo, 800 bares en el reabastecimiento de hidrógeno en estaciones) y los electrolizadores deben acoplarse con unidades de presurización adicionales (ya sean mecánicas o electroquímicas). Los principales efectos del aumento de la presión operativa en el rendimiento de los electrolizadores PEM son: (1) aumento del voltaje de electrólisis debido a los efectos de la presión sobre la termodinámica de la reacción de separación del agua; sin embargo, existe una relación logarítmica entre voltaje y la presión de la celda, el voltaje de la celda tiende a aumentar menos rápidamente cuando la presión se eleva aún más; (2) ningún efecto específico sobre la cinética del hidrógeno y la evolución de la reacción del oxígeno

y (3) aumento de los efectos de permeación cruzada que tienden a hacer que los niveles de contaminación (principalmente concentración de hidrógeno en oxígeno) sean mayores y eventualmente inaceptables por razones de seguridad. Por lo tanto, la innovación en la ciencia de los polímeros sigue siendo fundamental. Hasta ahora, no se tiene una constancia de que una alta presión operativa pueda tener un impacto negativo en relación con los problemas de durabilidad, pero el desarrollo de electrolizadores de agua PEM presurizados está en una etapa temprana y se necesitarán experimentos adicionales para obtener una descripción más detallada de la situación, especialmente a largo plazo cuando se aplicarán la presurización junto a los ciclos térmicos debido al funcionamiento bajo cargas de potencia transitorias.

En comparación con otras tecnologías de electrólisis, la HTSE tiene algunas especificidades, que se destacan aquí porque representan futuras aplicaciones potenciales para su desarrollo. Cualquiera que sea la tecnología de electrólisis que se considere, el hidrógeno producido siempre necesita ser almacenado antes de ser utilizado. Debido a su baja densidad volumétrica, necesita ser almacenado presurizado, entre 10 y algunas decenas de bares de presión para su inyección en la red de gas natural, hasta 350 o 700 *bar* para el transporte. La compresión de hidrógeno consume parte de la energía contenida en el hidrógeno, disminuyendo la eficiencia general del proceso. Por el contrario, la compresión del agua líquida es mucho más fácil, por lo que los electrolizadores alcalinos y PEMWE consideran una operación presurizada desde unas pocas bares a unas pocas decenas de bares, con algunos intentos de llegar por encima de los 100 *bar*. Para competir con estas tecnologías y ganar algunos puntos en cuanto a la eficiencia global, operar la HTSE bajo presión es interesante y se han realizado algunas pruebas, aunque no numerosas. A pesar del voltaje en circuito abierto más alto, la pendiente de las curvas $i - V$ disminuye al aumentar la presión, lo que indica un mejor rendimiento asociado con la operación a mayor presión debido a la mejor difusión de gas en los electrodos porosos a alta presión. Por tanto, hay un doble efecto beneficioso de la presión, con un mejor rendimiento y mejor eficiencia global del proceso. Los electrolizadores SOEC son similares a las pilas de combustible SOFC y, por tanto, por su naturaleza pueden operar en ambos modos, lo que no es el caso de las otras dos tecnologías altamente desarrolladas de electrólisis, la alcalina y la PEMWE, las cuales requieren de diferentes catalizadores o materiales activos en los modos de pila de combustible y electrólisis. Esta especificidad es particularmente interesante para su aplicación en el mercado de almacenamiento de energía renovable. De hecho, es necesario almacenar energía renovable intermitente y el hidrógeno es una de las opciones de almacenamiento, porque se produce por electrólisis cuando un exceso de electricidad está disponible y se consume en una pila de combustible para producir electricidad cuando se necesita. Por lo tanto, se requieren un electrolizador y una pila de combustible, los cuales funcionan cada uno solo la mitad del tiempo global. Un sistema reversible sería ventajoso, porque se tiene que comprar e instalar solo un sistema, lo que minimiza el coste de la inversión, y se opera a tiempo completo, lo que maximiza el retorno de la inversión. Debido a la alta temperatura de funcionamiento, esta tecnología HTSE también es susceptible de electrolizar diferentes compuestos, no solo vapor de agua. Por ejemplo, el CO_2 también se puede electrolizar, así como una mezcla de H_2O y CO_2 para producir gas de síntesis, o H_2 y CO . Este proceso se denomina co-electrolización. Dependiendo de la relación de H_2O-CO_2 en la entrada, existen varias relaciones de H_2-CO en la salida, que se pueden transformar en combustibles sintéticos gaseosos (como metano) o líquidos (metanol, dimetiléter, etc.), a través de reactores catalíticos. Los combustibles sintéticos complementan al hidrógeno para el almacenamiento de energías renovables intermitentes a través del concepto de "power to gas", "power to liquids", o "power to chemicals" y actualmente existe un interés creciente en su tecnología.

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

Los electrolizadores de agua PEM comerciales son competitivos con sus homólogos alcalinos. La electrólisis del agua mediante PEM es más eficiente a mayores densidades de corriente y más madura que la tecnología de óxido sólido. El potencial de la tecnología para operar a densidades de corriente mucho más altas todavía está en gran medida inexplorado, pero los resultados de laboratorio indican que es alcanzable y en gran medida deseable para reducir los costes de capital. Sin embargo, para desarrollar sistemas que cumplan con los requisitos del mercado, se requerirán nuevas generaciones de electrolitos poliméricos capaces de operar a temperaturas significativamente mayores de 100 °C, así como de electrocatalizadores eficientes y estables. También es necesario demostrar que los electrolizadores de agua PEM de gran capacidad se pueden diseñar y operar de manera eficiente y flexible en el rango de $10^4 - 10^5$ horas de funcionamiento. Debido a que se requerirán altas capacidades de producción aún mayores si se quiere que el hidrógeno tenga un papel como portador de energía en el futuro, está claro que se necesitarán esfuerzos sustanciales de investigación y desarrollo para contribuir a la expansión de las fuentes de energía renovable. La producción fotobiológica del H_2 utilizando microorganismos fotosintéticos como bacterias, las algas y las cianobacterias es un tema interesante de investigación. Actualmente, el H_2 se considera un combustible para el futuro como fuente de energía renovable que no da lugar a gases de efecto invernadero. Además, el método de producción fotobiológica de H_2 utilizando microorganismos fotosintéticos se muestra prometedor y de gran interés para generar hidrógeno libre de carbono, limpio, y puro, de abundantes recursos naturales como el agua y la luz solar. Sin embargo, se requiere una exploración comercial factible para obtener un mejor rendimiento en producción de H_2 por estas vías. Es necesario mejorar los microorganismos fotosintéticos por vía metabólica o ingeniería genética. Hay algunas ideas para mejorar la producción fotobiológica de H_2 : (1) identificar los microorganismos más adecuados e incorporar hidrogenasa y nitrogenasa en microorganismos seleccionados, (2) optimizar las condiciones de cultivo, (3) estabilizar fotobiorreactores, (4) mejorar las materias primas, (5) realizar análisis comparativos de la producción fotobiológica de H_2 , (6) mejorar el rendimiento de H_2 utilizando materias primas económicas o rentables, (7) exploración de nuevas especies de microorganismos fotosintéticos que utilizan mejor la energía solar para mejorar la producción de H_2 , y (8) mejorar los fotobiorreactores para una mejor propagación de las microalgas para una producción eficaz de H_2 . Los microrreactores de membrana o MMR son un área prometedora tanto desde el punto de vista científico como del punto de vista tecnológico. El MMR de microcanales planos, los MMR de fibra hueca y los MMR monolíticos son tres configuraciones importantes que se han integrado en membranas a base de *Pd*. El comportamiento de la permeación de hidrógeno y la producción de hidrógeno se llevan a cabo con reacciones como la WGS y SRM. Se cree que la configuración monolítica de las MMR son más prometedoras que las otras dos configuraciones. La aplicación de MMR como reformadores de combustible líquido a bordo para dispositivos PEMFC miniaturizados para dispositivos electrónicos portátiles son los más prometedores en comparación con las otras aplicaciones. Sin embargo, la fabricación de MMR y la integración con PEMFC miniaturizadas todavía tienen serios desafíos.

Se están realizando intensos esfuerzos en todo el mundo para abordar las emisiones de CO_2 provocadas por el hombre y su impacto potencialmente devastador en la biosfera y el clima de nuestro planeta. Actualmente, prácticamente toda la fabricación industrial de hidrógeno se basa en combustibles fósiles: principalmente gas natural y carbón. Paradójicamente, basándose en la cantidad de CO_2 producido por unidad de producto, las plantas de hidrógeno se encuentran entre las instalaciones industriales más intensivas en carbono; incluso el más limpio de los procesos de producción de H_2 , el SMR produce cerca de 10 kg de CO_2 por kilogramo de H_2 . Este hecho puede disminuir el atractivo medioambiental del hidrógeno como combustible limpio. Hay tres enfoques principales

para la producción de hidrógeno bajo en carbono a partir de combustibles fósiles: (1) la integración de plantas de hidrógeno con tecnologías CCUS, (2) la producción de hidrógeno libre de CO_2 a través de la disociación (descomposición) del metano, y (3) la combinación de procesos de producción de hidrógeno con fuentes de energía sin carbono como la nuclear o la solar. El despliegue de los sistemas CCUS evitaría que las emisiones de CO_2 lleguen a la atmósfera mediante la captura y almacenamiento seguro del CO_2 en sumideros como formaciones geológicas, el océano y los ecosistemas terrestres. Sin embargo, la implementación a gran escala de las tecnologías CCUS se enfrenta actualmente a tres desafíos principales: (1) una reducción significativa en coste, (2) comprensión de las características del tipo de almacenamiento como su permanencia, y las posibles fugas y (3) evaluación de los factores de riesgo clave asociados con las consecuencias ecológicas a largo plazo de este enfoque como su potencial impacto ambiental, posible peligro para la salud, aceptación pública, etc. El acoplamiento de plantas de hidrógeno con las tecnologías CCUS se encuentra todavía en una etapa inicial de implementación comercial. Debido al alto coste y las incertidumbres ambientales a largo plazo de las tecnologías CCUS, ha habido propuestas para producir H_2 a través de la disociación de metano u otros hidrocarburos ligeros en un entorno libre de oxidantes. Este enfoque de una sola etapa no solo evita la producción directa de CO_2 , sino que produce un producto de valor añadido, el carbono limpio, lo que podría mejorar sustancialmente la economía del proceso. El mayor problema con la realización práctica del proceso de disociación del metano es que debido a los fuertes enlaces C-H, el metano es una de las moléculas orgánicas más estables y, por lo tanto, el proceso requeriría una entrada de energía en forma de calor a muy alta temperatura o de energía eléctrica de descarga (o plasma). El uso de catalizadores a base de metal o carbono podría reducir significativamente la temperatura de descomposición del metano, pero esta tecnología se encuentra todavía en la etapa inicial de I+D. Se ha reconocido que el uso de fuentes de energía libres de carbono (es decir, no fósiles) como medio de entrada de energía a los procesos de fabricación de H_2 daría lugar a una reducción en la cantidad de emisiones de CO_2 y a una conservación sustancial de recursos fósiles. Desde este punto de vista, el uso de calor solar y nuclear de alta temperatura ha atraído durante mucho tiempo el interés de los investigadores. Mediante el uso tecnológico de reactores nucleares de alta temperatura es viable tecnoeconómicamente que el proceso SMR tenga el mayor potencial para la integración a corto plazo con una fuente de calor nuclear. De manera similar, el uso de una fuente de calor solar de alta temperatura (por ejemplo, por medio de concentradores) puede potencialmente proporcionar la entrada de energía necesaria para los procesos endotérmicos de reformado con vapor de metano (o CO_2), gasificación de carbón o descomposición del metano. Ventajosamente, los concentradores solares pueden alcanzar temperaturas mucho más altas que los reactores nucleares. El uso de una fuente solar de alta temperatura podría ser especialmente ventajoso para una reacción de descomposición del metano porque podría proporcionar temperaturas superiores a 1500-2000 °C, lo que podría hacer innecesario el uso de catalizadores evitando así la desactivación del catalizador y otros problemas relacionados. Debido a la falta de CO_2 como subproducto, la descomposición solar de metano podría proporcionar un medio de producción de hidrógeno a partir del gas natural nula en emisiones de CO_2 .

Con base en los resultados obtenidos de la investigación de este trabajo y de los numerosos datos disponibles, se puede concluir que no existe ningún proceso óptimo de producción de hidrógeno en base a los tres puntos de vista al mismo tiempo, es decir es difícil decidir qué proceso es a la vez óptimo energéticamente, económicamente y ecológicamente. Quizás un estudio más detallado del escenario que existe a nivel local alrededor de la instalación que va a generar el hidrógeno nos debería definir mejor cual es el proceso más adecuado. Si nos centramos en el punto de vista económico, a lo largo

de los años, se ha prestado una atención considerable al desempeño económico de varias de las opciones de producción de hidrógeno.

El reformado con vapor del gas natural, también conocido como reformado con vapor de metano (SMR), es un método tecnológicamente maduro y bien establecido para generar hidrógeno. La eficiencia del proceso oscila entre el 60 y el 80% respecto al poder calorífico inferior (PCI), con capacidades de entre 5000 y 250000 $m^3 N/h$. El SMR es de hecho una opción tecnológica flexible que permite la operación de los procesos a diferentes capacidades; esta característica permite el desarrollo de pequeños reformadores, que se consideran adecuados para estaciones de servicio y, por tanto, relevantes para desarrollar una economía de hidrógeno eficiente. Las plantas de reformado a vapor a gran escala sin captura de carbono tienen un coste de producción nivelado que oscila entre 1.30 y 3.17 $\$/kgH_2$. Recientemente se han aportado costes de entre 1.30 y 1.50 $\$/kgH_2$. La incorporación de sistemas de captura, uso y almacenamiento de carbono (CCUS) para mitigar las emisiones de gases de efecto invernadero tiene un impacto significativo sobre el desempeño económico y las características de las instalaciones. La inclusión de unidades de captura de carbono disminuye la eficiencia en un 18%, y se ha estimado que los costes de producción de hidrógeno aumentan, si se acepta un punto de partida de 1.3 $\$/kgH_2$ a 2.10-2.27 $\$/kgH_2$.

La gasificación de carbón por oxidación parcial, es otro proceso basado en combustibles fósiles que se utiliza comúnmente para la generación de hidrógeno. En este proceso, el carbón se trata térmicamente a altas temperaturas en presencia de oxígeno. La gasificación del carbón es un proceso maduro, pero menos utilizado que el método SMR. La eficiencia del proceso oscila entre el 54 y 75% (PCI) según el diseño y las capacidades son de 5000 y 20000-100000 $m^3 N/h$. Los costes de producción nivelados estimados para las plantas de gasificación que utilizan el carbón sin captura del carbono son de entre 0.83-1.7 $\$/kgH_2$. Ciertamente, el carbón es un combustible más barato que el gas natural, pero el método POX requiere mayores inversiones de capital que el SMR y, por lo tanto, solo se considera para plantas a gran escala. Al igual que las plantas que utilizan SMR, ha habido mucho interés en acoplar la gasificación del carbón con sistemas CCUS. Se han estimado los costes respectivos para esta tecnología de producción de hidrógeno en 1.63 $\$/kgH_2$ (sin CCUS) y 1.34 $\$/kgH_2$ (con CCUS).

La gasificación de biomasa convierte materiales orgánicos como plantas, madera y/o residuos, en gas de síntesis mediante tratamiento termoquímico en presencia de oxígeno. Este proceso ha ganado mucha atención durante los últimos 25 años. La eficiencia de este proceso se ha estimado entre un 47 y 48% (PCI) mientras opera a capacidades medianas de 57000 $m^3 N/h$. La gasificación de biomasa produce hidrógeno a costes estimados que oscilan entre 1.44 y 2.83 $\$/kgH_2$. El coste depende significativamente del tipo de materia prima utilizada. Esta opción de tecnología renovable sigue siendo algo más cara que los métodos de producción de hidrógeno basados en combustibles fósiles, como la gasificación del carbón y el reformado con vapor del gas natural, pero podría ser impulsada significativamente por un apoyo político relativamente modesto. El proceso de pirólisis de la biomasa está relacionado con este tipo de métodos, pero es más sofisticado, convierte los materiales en carbón, aceite y gases mediante un tratamiento químico en ausencia de oxígeno. Se ha estimado que la pirólisis de biomasa tiene un coste de producción estimado de 2.57 a 1.25 $\$/kgH_2$, que es ligeramente mejor que lo que se logra mediante la gasificación de biomasa.

La electrólisis del agua implica la disociación de la molécula de agua para generar hidrógeno y oxígeno. La eficiencia de la electrólisis del agua está estrechamente relacionada con el tipo de electrolizador utilizado. La eficiencia de los electrolizadores alcalinos, PEM y SOEC varía entre el 65-82%, el 65-78% y el 80-90%, respectivamente.

La cantidad de electricidad requerida por los electrolizadores es alta, lo que hace que esta tecnología pueda difícilmente competir con tecnologías como el reformado con vapor del gas natural. Los costes oscilan entre 4.1 y 5.5 $\$/kgH_2$ tanto para electrolizadores alcalinos como para PEM y entre 2.8 y 5.8 $\$/kgH_2$ para los SOEC. Las características económicas de la electrólisis del agua varían significativamente cuando la electricidad necesaria para disociar el agua es suministrada por fuentes de energía alternativas (como la hidroeléctrica, eólica, solar y nuclear) o una combinación de ellas. Por ejemplo, la fuente más cara es la energía solar fotovoltaica, que puede producir hidrógeno con una capacidad máxima de $360000\ m^3N/h$ a 10.49 $\$/kgH_2$. La fuente más barata es mediante el uso de energía nuclear que tiene una capacidad de $265000\ m^3N/h$ y un coste de producción de 4.15 $\$/kgH_2$. La electrólisis puede producir hidrógeno a un precio de 3.50 $\$/kgH_2$ utilizando la energía eólica.

El hidrógeno renovable generado por los electrolizadores SOEC tiene un promedio de coste de 4.3 $\$/kgH_2$ que si se compara con los aproximadamente 2 $\$/kgH_2$ para el hidrógeno a partir del SMR con implementación de tecnologías CCUS, queda claro que actualmente el hidrógeno vía SMR del gas natural con CCUS es por ahora una propuesta más atractiva que el hidrógeno renovable. Existe un sentido o visión generalizada, similar a la noción de que el gas natural es un combustible de transición, que el viaje hacia un futuro con el hidrógeno renovable como combustible podría ir acompañado de un uso temporal y transitorio del hidrógeno a partir de los combustibles fósiles mientras se desarrolla la cadena de valor del suministro de hidrógeno renovable. Un impulsor de un futuro más verde ha sido el uso de los crecientes precios del carbono asociados con las emisiones de gases de efecto invernadero. La implicación es que una vez que se establezca un precio del carbono muy alto, el hidrógeno basado en el SMR será reemplazado por un hidrógeno limpio. Tal conclusión merece un examen más en detenimiento desde el punto de vista económico.

Si primero examinamos un mundo con un hidrógeno producido a través de combustibles fósiles, de forma que se enfrenta a su reemplazamiento por un hidrógeno renovable, podemos asumir que el coste de generar el hidrógeno de manera renovable es de aproximadamente 4.0 $\$/kgH_2$ y el coste del hidrógeno actual a partir de combustibles fósiles sin captura de CO_2 (sin CCS) es de 1.3 $\$/kgH_2$ como se había referenciado anteriormente, entonces la diferencia de coste entre los dos procesos es de 2,7 $\$/kgH_2$. El proceso SMR operando de forma continua da lugar a 7.33 kg de CO_2 por cada kg de H_2 producido. Esto implica que la emisión de una tonelada de CO_2 está asociada a la producción de aproximadamente 150 kg de hidrógeno de forma continua. La diferencia de coste entre el hidrógeno renovable y el hidrógeno a partir de combustibles fósiles para 150 kg de H_2 suponen \$405. Así que hasta un precio de emisiones de GEI de 405 $\$/tCO_2$ la alternativa del hidrógeno basado en combustibles fósiles es económicamente más atractiva que la alternativa del hidrógeno renovable. Este precio del carbono de alrededor de 400 $\$/tCO_2$ queda muy por encima de todos los precios evaluados en todo el mundo; de hecho, el precio del régimen de comercio de derechos de emisión de la Unión Europea rara vez ha estado por encima de 25 $\$/tCO_2$.

Si consideramos ahora el incentivo del precio del carbono necesario para motivar un cambio de esta producción continua de hidrógeno hacia la incorporación del uso de las tecnologías CCUS, como las tecnologías CCUS reducen las emisiones en un 85-90%, el CO_2 emitido por tonelada de hidrógeno producido descende de 7.33 toneladas a 1.1 toneladas. La diferencia de emisión entre ambos es, por lo tanto, 6.2 tCO_2/kgH_2 . Una tonelada de CO_2 en este caso se relaciona con la producción de 161 kg de hidrógeno mediante SMR. Asumiendo que el coste del H_2 con reducción de emisiones (SMR + CCUS) es de 2.0 $\$/kgH_2$, la diferencia de coste con respecto al hidrógeno no reducido es de 0.70 $\$/kgH_2$. La producción de una tonelada de CO_2 corresponde a un coste para la

reducción de \$113. Esto nos indica que con los precios del carbono por encima de aproximadamente \$113, se puede esperar que los productores de hidrógeno vía SMR consideren implementar la tecnología CCUS. Este es un paso mucho más plausible económica y políticamente que el cambio por hidrógeno renovable considerado anteriormente. Si los costes de la tecnología no cambian, a medida que aumenten los precios del carbono, el incentivo será adoptar tecnologías de CCUS en lugar de cambiar al enfoque del hidrógeno renovable. Las políticas y los subsidios tendrían que ser sustanciales para superar estas realidades económicas. Si las energías renovables y la electrificación triunfan, ¿en qué medida se producirá este cambio? En 2020 sigue existiendo mucha incertidumbre sobre las perspectivas tanto para el hidrógeno renovable y el hidrógeno producido mediante SMR+CCUS. Los desafíos en ambos lados incluyen la viabilidad a gran escala. El enfoque del hidrógeno producido mediante combustibles fósiles parece que tendrá un coste menor, pero ¿representará una opción de emisiones suficientemente bajas para que pueda considerarse como una parte firme de la solución en un futuro con bajas emisiones de carbono? La clave para esto lo tendrá el éxito de la implantación de las tecnologías CCUS. Cabe destacar además que a lo largo del ciclo de vida, ninguno de los esquemas planteados es de emisiones nulas, ambos son simplemente bajos en emisiones de CO_2 . Al evaluar el punto de vista del hidrógeno renovable, no hemos asignado ningún valor al oxígeno que puede obtenerse de la electrólisis del agua y, de hecho, suele ventearse a la atmósfera. Si se pudiera lograr un valor añadido para este producto, entonces la economía del enfoque del hidrógeno renovable se vería algo más favorecido. Otro punto a reconocer son los altos niveles de incertidumbre en los datos de entrada utilizados en las estimaciones anteriores. Con diferentes datos, pueden surgir diferentes conclusiones. Actualmente se investiga si los costes de implementación de las tecnologías CCUS en las plantas de SMR para la producción de hidrógeno tienen una incidencia menor en los costes que en las plantas de generación de energía basándose en que en las plantas de producción de hidrógeno la corriente de gases de salida es más rica en CO_2 , mientras en las otras plantas las corrientes de gas de salida son más diluidas. Como se observa no es nada fácil tomar las decisiones adecuadas, y ellas deben basarse en estudios pormenorizados de cada instalación y su entorno.

La participación cada vez más elevada de la energía eólica y solar fotovoltaica en el mix energético está dando lugar a la adopción de soluciones de conversión de energía a base de hidrógeno. Las tecnologías eólica terrestre y solar fotovoltaica han crecido exponencialmente de forma que es necesaria una mejor flexibilidad del sistema eléctrico. La energía eólica y solar fotovoltaica todavía representan un porcentaje pequeño del mix energético global (en cuanto a la capacidad instalada sobre un 7% y respecto a la generación un 3%), pero existen zonas o regiones donde su participación es significativa a nivel local y se espera que este crecimiento se desarrolle cada vez más rápido. La energía eólica y solar fotovoltaica son particulares dentro de las tecnologías de generación de energía debido a la naturaleza intermitente de su producción. Su producción es variable, con dificultades para su control y difícil de pronosticar, aparte de que las localizaciones más favorables para la generación de estas fuentes renovables intermitentes suelen ubicarse lejos de los centros de consumo. Este tipo de fuentes energéticas plantean que la adecuación entre la oferta y la demanda sea más compleja, ya que requieren que el sistema sea necesariamente más flexible, pero no aportando esta flexibilidad. Incluso si la gestión de esta flexibilidad del sistema se pudiese optimizar, será necesaria una flexibilidad complementaria en forma de participación de la demanda, mejor conectividad entre mercados, mayor flexibilidad en el suministro de energía de base y del almacenamiento de electricidad. El almacenamiento de electricidad no es una tecnología nueva pero se necesita de un apoyo para su integración. Las tecnologías de almacenamiento de electricidad en su mayor parte se complementan unas con otras, de

modo que aportan diferentes tipos de servicio de almacenaje. Para el almacenamiento a gran escala, hay tres opciones principales: almacenamiento por bombeo, almacenamiento de energía mediante aire comprimido (CAES) y almacenamiento de energía a base de hidrógeno. El almacenamiento de la electricidad surge, primero, para inyectar una energía de respaldo en las situaciones en que las energías renovables intermitentes no generan energía; y segundo, para aprovechar el excedente de oferta, que da lugar a los bajos precios de la energía o en las reducciones de participación de la energía eólica, que se han aplicado en diversas regiones durante los últimos años. Quizás el excedente sea la causa más importante del desarrollo de las tecnologías de almacenamiento, redundando en bajos costes de la electricidad. La implementación y producción cada vez mayor de la energía eólica y solar fotovoltaica está poniendo a prueba el potencial y las limitaciones de las tecnologías de almacenamiento actuales. Estas tecnologías de almacenamiento pueden captar de forma óptima los picos en el suministro de electricidad renovable y evitar la pérdida de enormes cantidades de energía renovable, sobre todo cuando no se pueden implementar soluciones ya conocidas como el almacenamiento de agua por bombeo en embalses. Las soluciones tecnológicas de almacenamiento de energía a base de hidrógeno se centran en la conversión electroquímica de la electricidad en un nuevo portador o vector energético, el hidrógeno, mediante el proceso de la electrólisis del agua, en el que el agua se divide mediante la aplicación de una corriente eléctrica en hidrógeno y oxígeno. Este versátil almacenamiento de energía química abre varias opciones dentro del panorama del almacenamiento de electricidad. Aunque la densidad de energía volumétrica del hidrógeno es más pequeña que la de los hidrocarburos, es más grande que la de otras opciones de almacenamiento de electricidad. Es importante destacar que es una tecnología que puede dar respaldo energético durante meses cuando las condiciones de generación se vean mermadas como en días nublados o sin viento. Las tecnologías de almacenamiento apoyadas en el hidrógeno pueden dar lugar a una reducción de los gastos de capital en infraestructuras de implementación e integración de generadores intermitentes en la red eléctrica. Convertir la electricidad generada a partir de energías renovables en energía química basada en el hidrógeno da la opción de utilizar las infraestructuras actualmente desarrolladas, de modo que, se pueden ubicar las instalaciones de almacenamiento de hidrógeno estratégicamente respecto a las redes eléctricas en los nodos de la red más problemáticos en relación con el nivel de carga; se puede inyectar el hidrógeno en las redes de gas (en un proceso conocido como power-to-gas); y transportar el hidrógeno mediante tuberías planificadas expresamente para este fin, el transporte por carretera en camiones-remolques, etc. Estas soluciones de almacenamiento que se basan en el hidrógeno, a diferencia con otras tecnologías de almacenamiento de electricidad, no tienen por qué devolver la electricidad a la red mediante su generación a través de pilas de combustible o turbinas de gas. El hidrógeno también se puede distribuir hacia sus mercados tradicionales, como para las refinerías o en muchos procesos industriales. Un uso muy importante que se puede dar a este hidrógeno es como combustible en el sector del transporte, en vehículos eléctricos de pila de combustible (FCEV), o bien mezclado con el gas natural para su combustión en vehículos de gas natural comprimido e incluso darle un uso como materia prima para fabricar combustibles sintéticos. Finalmente, el hidrógeno puede ayudar en gran medida a descarbonizar los usos finales del sector de los edificios como consumidor de combustibles para calefacción mediante la idea de conversión de energía en gas. ¿Por qué el almacenamiento de energía a base de hidrógeno? ¿Y por qué ahora? Los sistemas energéticos deben considerarse de forma global. Pensando de esta forma, al hidrógeno se le podría atribuir un papel clave como enlace entre la electricidad intermitente proporcionada por la energía eólica y solar y el sistema de energía química molecular actual basado en los hidrocarburos. Sin embargo, todos estos aspectos que versan sobre el hidrógeno están aún por concretar, debiendo demostrar su capacidad y

sobreponerse a sus constantes objetivos de mejora en relación a la eficiencia, coste y seguridad.

La conversión de la electricidad intermitente de las fuentes de energía renovables en hidrógeno mediante la electrólisis del agua es la gran esperanza tecnológica para el almacenamiento de electricidad. Que esta electrólisis sea rentable económicamente es el gran objetivo a perseguir en la cadena de valor de la conversión del hidrógeno. La electrólisis del agua es una tecnología de carga continua, luego si estos sistemas a base de electrolizadores deben adaptarse a cargas variables se les debe de dotar de una alta flexibilidad. Este requisito de flexibilidad está provocando que la tecnología de membranas de intercambio de protones (PEM) se plantee como una opción a los sistemas alcalinos. Estos son a día de hoy la tecnología de menor coste y la única que se puede aplicar a sistemas de mayor volumen, pero tiene como defectos su baja respuesta ante los cambios de carga y un diseño complejo que no da lugar a una reducción deseada de los costes. Por el contrario, los electrolizadores PEM son muy flexibles y de diseño simple. Se espera una gran reducción de los costes si esta tecnología pasa a desarrollarse a una gran escala de producción. La producción de hidrógeno mediante la electrólisis PEM también incidiría en una disminución en la cantidad de catalizadores de metales nobles utilizados. En otro sentido, los electrolizadores PEM pueden llegar a operar a mayores densidades de corriente que los alcalinos y, como resultado, son más compactos. Por último, también de gran importancia, son capaces de trabajar de forma presurizada produciendo hidrógeno autopresurizado disminuyendo la necesidad posterior de compresión del hidrógeno. Por todo ello son actualmente el objetivo de desarrollo de la mayoría de fabricantes de electrolizadores. Las electrolizadores de óxido sólido de alta temperatura (SOEC) son una tecnología innovadora, y por tanto su desarrollo está en la etapa de I+D. Los SOEC pueden llegar a alcanzar teóricamente una eficiencia muy alta gracias a su capacidad de recuperar calor para la alimentación de la energía necesaria para la electrólisis. Si esto se compagina con la no presencia de catalizadores de metales nobles y su diseño simple, es presumible que estas ventajas disminuyan los costes de capital por unidad de capacidad. Los SOEC también permiten la electrólisis regenerativa, es decir, la capacidad de realizar el proceso en modo reverso y también la co-electrólisis del dióxido de carbono y agua. Pero desafortunadamente, no será posible su viabilidad en los próximos años provocado por la alta degradación que se propaga de forma demasiado rápida a través de sus membranas, y a su poca consistencia para soportar cargas variables.

Los electrolizadores aún no tienen el nivel de equiparación con los procesos convencionales de producción de H_2 , pero son sistemas de producción de hidrógeno muy marcados positivamente por dos características. En primer lugar, las plantas de electrolizadores son modulares, dando lugar a una repercusión baja en el coste nivelado del hidrógeno (LCOH). Si se plantean estos sistemas como producción dominante de hidrógeno y funcionando como carga base, esta producción descentralizada cuesta en torno a un 5% más que la producción centralizada. Si el reformado con vapor del metano (SMR), se establece para la producción de hidrógeno, entonces los costes de producción descentralizados pasan a ser aproximadamente el doble que los de la producción centralizada. Aunque la producción por electrólisis se encuentra cada vez más cerca de su equiparación con el SMR en la producción descentralizada, los electrolizadores conectados a la red eléctrica no pueden llegar al nivel del SMR cuando se establece la operación continua. En segundo lugar, la operación discontinua debería provocar la disminución del LCOH al considerar las variaciones del precio de la electricidad de la red, generando hidrógeno el mayor tiempo posible cuando los precios de la electricidad no sean los de las horas punta y, lo que es más ideal, generando ingresos a partir de la red eléctrica de forma que se valore cómo se es capaz de ajustar, siendo recompensado por la capacidad de ajustar la regulación del consumo de electricidad hacia arriba o hacia

abajo de forma rápida y en función de la demanda. En la actualidad la diferencia de los precios de la electricidad se mueven en márgenes demasiado pequeños lo que provoca que las ansiadas reducciones de los costes de producción del hidrógeno no sean todavía significativas. La causa más importante es la frecuencia de la ocurrencia de los precios bajos en vez del hecho negativo de que se produzcan en cualquier momento. La reducción de los costes de capital se encuentra enlazada con el compromiso de mejorar la eficiencia, siendo el principal objetivo de los fabricantes de electrolizadores, ya que los costes de electricidad suponen la mayor parte de los costes de producción de hidrógeno en la electrólisis de carga continua. La siguiente prioridad, sobre todo en relación con los electrolizadores PEM, se fundamenta en la disminución de los costes de fabricación, que repercuten mucho más que la eficiencia en el LCOH, si el electrolizador funciona de manera muy discontinua. Podemos concluir por tanto, que los electrolizadores están entrando en una fase de desarrollo en la que la ingeniería y la fabricación se convertirán en los problemas más acusados.

La utilización del almacenamiento y transporte del hidrógeno debe reducirse lo máximo posible para restringir las pérdidas en costes y eficiencia en que se incurren durante estas etapas. El almacenamiento y transporte del hidrógeno es quizás la etapa más desarrollada dentro de la cadena de valor del hidrógeno. Su objetivo primordial es, ante todo, económico. Debido a la baja densidad volumétrica del hidrógeno en condiciones ambientales, el volumen del gas hidrógeno obtenido por la electrólisis del agua tiene que disminuirse mediante compresión, licuefacción (enfriamiento a $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$) o mediante absorción en hidruros metálicos. Esta etapa de acondicionamiento tienen unas pérdidas de energía de entre un 5-15% en el caso de la compresión, del 25-45% durante la licuefacción y del 5-20% en el caso de la absorción mediante hidruros metálicos. Aparte de los costes derivados de estas pérdidas también se producen costes de capital adicionales. Como medida para disminuir estos costes, los electrolizadores que generan hidrógeno autopresurizado en el propio emplazamiento del usuario final quizás sea la vía más elegida. Hay que tener en cuenta que disminuir los costes de distribución del hidrógeno es una de las razones primordiales por la que se realiza la conversión de energía a gas. Este almacenamiento del hidrógeno se vuelve necesario en la mayoría de los casos, aunque se redujese la función asignada al hidrógeno, y con una característica de equilibrador a lo largo de la cadena de valor. La selección del tipo de almacenamiento se basa en gran parte de los requisitos de capacidad energética y del espacio disponible, así como de la velocidad del ciclo de operación. Es casi seguro que los tanques de hidrógeno comprimido seguirán manteniéndose como el mejor medio para el almacenamiento de hidrógeno, ya que se acoplan de forma óptima a las soluciones de pequeña a mediana escala, gracias a ya varios años de aprendizaje son seguros, eficientes y asequibles, siempre que la velocidad del ciclo de funcionamiento del almacenamiento sea alta. El almacenamiento subterráneo en cavernas de sal se plantea para velocidades de ciclo más bajas y es el tipo de almacenamiento más conveniente para el almacenamiento a gran escala. De todos modos, es poco probable que sea necesario el almacenamiento de hidrógeno en grandes cantidades en un futuro cercano y además podría darse el caso, en cuanto a la geología se refiere, de que la disponibilidad de este tipo de almacenamiento sea escaso. Aparte de las formaciones de sal, se está intentando demostrar la fiabilidad de otros tipos de depósitos para el almacenamiento de hidrógeno. El hidrógeno licuado no es adecuado para el almacenamiento de hidrógeno electrolítico. Se necesita una gran inversión para las instalaciones criogénicas y la gran energía necesaria en la licuefacción implica la poca adopción de esta tecnología. Dado que el almacenamiento de hidrógeno licuado se comporta mejor de las economías de escala, esta tecnología podría ser fundamental para el transporte criogénico de mayores proporciones de hidrógeno a las hidrogeneras que estén mucho más alejadas. Finalmente, los hidruros metálicos son una tecnología de almacenamiento de gran

proyección pensada para aplicarse a pequeña o media escala en el medio plazo. Evitar las posibles etapas de compresión o licuefacción del hidrógeno es muy atractivo. La elección del transporte depende de la distancia de transporte, del caudal de hidrógeno y de la distribución a los usuarios finales. El transporte por carretera persigue la entrega distribuida. El transporte de hidrógeno comprimido en tanques está pensado para distancias cortas y rendimientos pequeños. La viabilidad del transporte de hidrógeno líquido solo puede plantearse para enormes cantidades que se llevan a muchos lugares que se encuentran a grandes distancias. Finalmente, las tuberías son una opción de bajo coste para la distribución punto a punto de grandes volúmenes de hidrógeno, pero no tienen la flexibilidad de los vehículos de transporte por carretera para la distribución. La instalación de tuberías necesita de importantes inversiones iniciales que, con el consumo actual de hidrógeno, implican el descarte de esta opción. La configuración final de un sistema basado en el hidrógeno podría pasar por la combinación de las soluciones propuestas, como en el caso de la electrólisis descentralizada situada en los emplazamientos del usuario final, con centros de producción para reaccionar ante la falta de hidrógeno o para ajustar la demanda fluctuante de los envíos por carretera.

Es seguro que la reelectrificación sea el pensamiento más lejano para los usos finales del hidrógeno electrolítico ya que este viaje de ida y vuelta es muy poco eficiente. La energía contenida en el hidrógeno se puede volver a transformar en electricidad mediante un proceso electroquímico directo, generando electricidad a través de pilas de combustible, o generando calor convencional mediante turbinas de gas. Estos procesos se desarrollan en distintos campos, las pilas de combustible son mejores para diseños descentralizados y se caracterizan por la confiabilidad, autonomía y bajo mantenimiento; las turbinas de gas son óptimas para proyectos centralizados a gran escala. Ambos procesos generan solo moderados problemas técnicos. Las pilas de combustible han sido desarrolladas durante mucho tiempo, en gran parte por la evolución y diseño de los vehículos eléctricos de pila de combustible. Ahora se encuentran en la fase inicial de comercialización, pero sobre todo en base a la enorme popularidad de las aplicaciones estacionarias. La tecnología de las pilas de combustible y los electrolizadores es fundamentalmente la misma, luego existen muchas similitudes respecto a los costes de fabricación y su vida útil. Las pilas de combustible son, en general, algo menos eficientes que los electrolizadores, pero técnicamente con más bagaje. Las turbinas de gas también se pueden usar para quemar hidrógeno. Las turbinas para hidrógeno puro se encuentran en la etapa de demostración inicial, pero los problemas técnicos que se pueden generar son de carácter moderado. La mayoría de los fabricantes de turbinas están desarrollando diseños para el uso de mezclas de gas natural e hidrógeno en las centrales eléctricas ya implantadas. Cuando la proporción de hidrógeno supera un cierto límite en la mezcla, se pueden generar problemas de carácter grave con respecto a la seguridad, rendimiento y medioambientales. El proceso de conversión de hidrógeno en electricidad tiene una baja eficiencia energética, que oscila en torno al 30% en pilas de combustible de baja temperatura, y al 60% para las mejores pilas de combustible de alta temperatura y turbinas de gas de ciclo combinado. Si se tienen en cuenta las pérdidas de energía al utilizar los electrolizadores y las debidas al almacenamiento del hidrógeno, más las pérdidas de la conversión de nuevo del hidrógeno a electricidad obtenemos como resultado una eficiencia general de todo el proceso que oscila entre el 20% y el 48%. Esto significa que, mirado desde el lado de la eficiencia, el hidrógeno no será competitivo con otras tecnologías alternativas de almacenamiento a gran escala. Recuperar las pérdidas de calor de la reelectrificación es crucial para elevar la eficiencia energética del sistema. Las pérdidas de calor se pueden conducir a través de dos formas, para destinarlas a la calefacción, dentro de aplicaciones combinadas de cogeneración (CHP); o convertirlas en electricidad en centrales eléctricas de ciclo combinado. Dependiendo de la tecnología, la recuperación del calor puede llegar a aumentar la eficiencia de la

conversión de hidrógeno en electricidad hasta en un 60% en el caso de centrales eléctricas de ciclo combinado, y hasta en un 80% para el caso de la cogeneración por medio de pilas de combustible de alta temperatura, incluyendo el calor producido. Las tecnologías de pilas de combustible son extremadamente fiables porque carecen de piezas móviles. Las pilas de combustible podrían triunfar ampliamente en aplicaciones donde la confiabilidad y un bajo requerimiento de mantenimiento se valoren de forma primordial, como en el caso del suministro de energía para situaciones de emergencia y auxiliares, y sistemas de alimentación ininterrumpida. El uso de hidrógeno electrolítico en turbinas de gas debe considerarse dentro del concepto más amplio de power-to-gas y como uno de los usos finales del gas. De hecho, es poco factible que se necesiten turbinas de hidrógeno puro a medio plazo. Mezclar 1-5% en volumen de hidrógeno no requeriría ningún cambio, pero proporciones más altas requieren de más I+D para disminuir los peligros que podrían darse como el retroceso de llama, el sobrecalentamiento, y la fragilización que podría dañar la turbina.

Power-to-gas fue una tecnología pensada como una manera de utilizar la red de gas natural para almacenar la electricidad renovable. Pero, en la práctica, PtoG engloba más que eso. Sus ventajas incluyen los usos finales del gas natural, como la generación de calor, y también la de la flexibilidad del sistema energético al sincronizar las infraestructuras de gas natural y energía. Las redes eléctricas y las de gas natural se pueden vincular de dos formas, por mezclado, que sería el introducir hidrógeno en la red de gas natural, y la metanización con la conversión de hidrógeno y CO_2 en metano, también denominado como gas natural sintético (SNG). Las redes de distribución de gas ciudad, una mezcla de hidrógeno, monóxido de carbono y metano, no presentan problemas con el transporte de mezclas de metano e hidrógeno. Sin embargo, la infraestructura y los dispositivos finales, desde la creación de tales redes, han sido pensados para operar con metano puro de modo que la inyección de H_2 puede ser compleja. En general, la red de gas debe tolerar una mezcla de entre el 1-5% en volumen en cualquier punto de la red, y hasta un 20% en tuberías de distribución. Aunque estas proporciones son bajas, la mezcla de hidrógeno en la red de gas natural genera un gran mercado a corto plazo para el hidrógeno electrolítico. La mezcla de hidrógeno es una buena solución y de bajo coste para dar valor a los excedentes de electricidad en países que posean una infraestructura de gas natural muy desarrollada. El desarrollo de este negocio dependerá del coste de producción de hidrógeno por la electrólisis del agua y sobre la existencia de tarifas especiales para el gas verde. A pesar de incurrir en costes de capital adicionales y pérdidas de energía del 40% cuando no se recupera el calor, la metanización se considera una forma con gran proyección que evoluciona aún más el producto y no tiene la problemática de la proporción de la mezcla. Debido a los enormes requisitos de CO_2 , se debe de disponer de fuentes de CO_2 asequibles. El CO_2 capturado directamente del aire consume mucha energía, lo que provoca una pérdida de eficiencia del 60% al 39%. Por ahora, las fuentes con mejor disposición del CO_2 son las plantas de biometano. A más largo plazo, los grandes proyectos PtoG obtendrían el CO_2 de las plantas de captura de carbono y funcionarían especialmente bien con la tecnología de captura de oxi-combustión porque no podemos olvidar que la electrólisis también produce oxígeno, que podría utilizarse en el proceso de oxi-combustión. Hay dos procesos de metanización, la catálisis termoquímica y la metanización biológica. Es probable que la primera siga siendo la opción preferida en el corto a medio plazo. La última, derivada de los procesos de digestión anaeróbica de producir biogás, puede ser una alternativa viable en plantas distribuidas a pequeña escala. A diferencia de la catálisis termoquímica, la metanización biológica funciona a baja presión. Power-to-gas, ya sea que implique la mezcla de hidrógeno o la fabricación de SNG, deberá vencer al gas natural en relación al poder calorífico. Los costes de producción nivelados del SNG aún se encuentran bajo valoración porque existen muy pocos datos fiables. Según los modelos económicos

elaborados por los defensores de la metanización, incluso si hubiera una disminución significativa en los costos de inversión, no sería competitivo con el gas natural para tasas de utilización inferiores al 50% y para precios medios de electricidad superiores a \$40/MWh. A menos que los clientes estén dispuestos a pagar una prima verde y sin un mecanismo para integrar menores costes externos, es poco probable que el PtoG sea competitivo en el corto plazo. Sin embargo, la metanización debe investigarse como una solución para descarbonizar las aplicaciones estacionarias para calefacción y de las de movilidad, y varios países están considerando esta opción.

La movilidad probablemente será el sector que introduzca el uso del hidrógeno a mediano y largo plazo, pero no solamente para vehículos eléctricos de pila de combustible. El papel del hidrógeno en la movilidad no se limita a los vehículos eléctricos de pila de combustible (FCEV), ya que su contenido de energía química está incorporado a la mayoría de los combustibles que alimentan nuestros vehículos, combustibles fósiles, donde se utiliza para mejorar el petróleo crudo o el gas natural; combustibles sintéticos, donde se utiliza como materia prima o reciclador de carbono. Uno de los usos del hidrógeno ha sido en los procesos de refinación del petróleo crudo. En las refinerías, donde el hidrógeno es un subproducto del reformado catalítico, han evolucionado de ser productores netos de H_2 a consumidores de H_2 , siendo una tendencia que casi seguro continuará en el futuro. Por tanto, destinar hidrógeno que ha sido producido a partir de electricidad renovable hacia las refinerías podría ser, junto con las mejoras en la eficiencia de los motores de combustión interna, una manera de reducir rápidamente la intensidad de carbono de la movilidad. La metanización, ya descrita anteriormente, es una buena opción para descarbonizar el transporte a gas y está siendo considerada por varios países europeos. El hidrógeno también podría desempeñar un papel similar en la producción/mejora de los biocombustibles líquidos. La solución más sencilla sería producir moléculas de cadena corta tales como metanol o dimetiléter, que se pueden mezclar con gasolina y diesel, respectivamente. En este punto, la integración de electrolizadores SOEC de alta temperatura capaces de co-electrolizar agua y CO_2 sería un gran avance. Juntar la producción de combustible sintético con la del hidrógeno renovable no es económico por el momento, pero es deseable una mayor investigación para cuantificar las deficiencias y el valor del H_2 como la mejora y reciclaje de la materia prima.

El tipo de vehículo de hidrógeno que utiliza un motor de combustión interna tradicional, modificado para quemar hidrógeno en lugar de gasolina tiene entre sus únicas ventajas sobre los FCEV que el diseño del motor es más maduro y actualmente más barato. Estos motores tienen una eficiencia del 24%, parecida a la de los motores diesel, pero es la mitad que la de los FCEV. Debido a esto, los tanques de almacenamiento de H_2 a bordo deben ser dos veces más grandes que los de los vehículos FCEV para lograr el mismo rango de recorrido, y generalmente se requiere almacenamiento de hidrógeno licuado. Además, el coste de poseer este tipo de vehículos es incluso más sensible a los costes de combustible de hidrógeno que los FCEV. También lo es la huella ambiental de estos motores debido al contenido de carbono de la producción de hidrógeno. Como resultado, estos motores ya no se consideran una opción viable. El uso de pilas de combustible para propulsar vehículos eléctricos FCEV se ha considerado durante mucho tiempo como una solución de futuro para el sector del transporte. El FCEV se beneficiaría de las ventajas de las transmisiones eléctricas como su alta eficiencia y sin contaminación en el punto de uso, sin caer en sus desventajas como el tiempo de reabastecimiento del combustible. Las cuestiones a mejorar serían el almacenamiento de hidrógeno a bordo, la durabilidad y alto coste de las pilas de combustible y de la distribución de hidrógeno. Sin embargo, después de años sin salir a la luz, los FCEV vuelven a ser el centro de atención. Los fabricantes de automóviles se han unido para impulsar de nuevo la movilidad basada en el hidrógeno. A pesar de los grandes avances en la tecnología de pilas de combustible en

los últimos 10 años, la comercialización mundial de esta tecnología aún no es factible. Esto se debe a la necesidad de una mayor reducción de costes, así como a la falta de solución de problemas técnicos específicos. La comercialización prevista en los próximos años de dispositivos, automóviles y autobuses alimentados por pilas de combustible, será principalmente compatible con subvenciones públicas; sin ese subsidio, no se puede anticipar una comercialización efectiva antes de 2025–2030. Las aplicaciones estacionarias son más eficaces, pero siguen siendo necesarios un mayor desarrollo y una reducción de costes. Al mismo tiempo, analizando el interés mundial por el despliegue de las energías renovables y la reducción del suministro de combustibles fósiles, el binomio hidrógeno-FC proporcionará posibles vías adicionales para la transmisión de energía, desde la generación de energía renovable hasta la utilización por el usuario final. Por tanto, hidrógeno y FC no solo son una oportunidad de almacenamiento de energía, sino que también son fundamentales para las redes energéticas y un motor del futuro desarrollo de una sociedad verde.

El sistema de transporte y energía actual, que se basa principalmente en portadores de energía fósil de ninguna manera puede considerarse sostenible. Dado el continuo crecimiento de la población mundial de alrededor de 7 mil millones de personas en la actualidad a más de 9 mil millones para 2050, más la industrialización progresiva de las naciones en desarrollo, se espera que la demanda mundial de energía continúe creciendo también en las próximas décadas, hasta en un 50% hasta 2040 con los combustibles fósiles que continuarán dominando el uso de energía mundial. Al mismo tiempo, existe un creciente consenso mundial de que los gases de efecto invernadero (GEI), que siguen aumentando, deben mitigarse para prevenir los efectos del cambio climático inducidos por ellos. Por tanto, la seguridad del suministro y el cambio climático representan dos preocupaciones importantes sobre el futuro del sector energético a los que se debe hacer frente al desafío de encontrar la mejor manera de controlar las emisiones y al mismo tiempo de suministrar la energía necesaria para sostener las economías. Actualmente, el sector del transporte representa casi una cuarta parte del uso de energía primaria y las emisiones globales de CO_2 relacionadas, con la gran mayoría de las emisiones provenientes del transporte por carretera. El transporte también es responsable de aproximadamente el 20% del aumento proyectado tanto en la demanda global de energía como en las emisiones de GEI hasta 2040. El petróleo sigue siendo el combustible primario más importante y cubre más del 95% de la demanda de energía del transporte. Reducir la dependencia del petróleo del sector del transporte, y, por lo tanto, mejorar la seguridad energética y mitigar cualquier ansiedad sobre la economía e implicaciones geopolíticas de una posible escasez en el suministro de petróleo. Los sistemas de transporte realizan funciones sociales vitales, pero en su estado actual aumentan una serie de preocupaciones, como con respecto a la contaminación del aire local, el cambio climático, la congestión del tráfico, el uso del suelo y el ruido. La contaminación del aire local (responsable del material particulado, ozono y lluvia ácida), especialmente del transporte por carretera, se está convirtiendo rápidamente en un importante problema de la calidad del aire urbano, particularmente en las megaciudades en crecimiento de todo el mundo, lo cual requiere de soluciones. Las emisiones de GEI del sector del transporte y de la producción de combustible están también cada vez más sujetas a regulación en todo el mundo. El uso mundial de energía para el transporte se ha duplicado en los últimos 30 años y las emisiones son intensas. Se requerirán recortes en el sector del transporte, en vista de las necesidades de reducción de emisiones de CO_2 en todo el mundo para combatir el irreversible y nocivo cambio climático. Sin embargo, la movilidad de personas y el transporte de mercancías es uno de los principales impulsores del crecimiento económico y del desarrollo social. Reducir la demanda de energía y las emisiones de CO_2 en el transporte, especialmente del transporte personal, plantea, por tanto, un desafío particular. Existe una multitud de opciones para abordar las reducciones

necesarias de emisiones de CO_2 y de contaminantes del aire relacionados con el transporte por carretera. Las principales medidas son, del lado de la demanda destinadas a reducir el volumen de transporte (por ejemplo, provocando un cambio modal de los automóviles privados al transporte público o cambiando el transporte de mercancías de las carreteras al ferrocarril), vehículos más eficientes y combustibles más limpios. A corto y medio plazo, la construcción de coches más pequeños, más ligeros y aerodinámicos, mejoras de la eficiencia de los motores de combustión interna, y la hibridación pueden contribuir a mejorar aún más la economía, lo que ayuda a reducir el consumo total de combustible y las emisiones de CO_2 relacionadas con el transporte. Pero también deben darse incentivos a los fabricantes de automóviles (a través de normas sobre emisiones) y a los consumidores (mediante rebaja de impuestos o subvenciones) para fomentar la producción y la compra de más vehículos con bajo consumo de combustible. Sin embargo, existe un punto más allá de no mejora ya que las mejoras adicionales en la eficiencia de CO_2 de los automóviles son limitadas y también cada vez más costosas.

Para lograr una descarbonización profunda del transporte por carretera, las estrategias a más largo plazo deben centrarse en el desarrollo de combustibles alternativos bajos en carbono y sistemas de propulsión más eficientes. Esto básicamente significa el uso de combustibles a base de biomasa (biocombustibles) en los motores de combustión interna y el uso de transmisiones eléctricas, que se refiere a una serie de opciones de vehículos de propulsión eléctrica. Estos últimos comprenden a los BEV, a los HEV híbridos tanto de combustión interna como de pila de combustible, y los FCEV. Tanto el BEV como el FCEV, así como el HEV basado en batería/pila de combustible son realmente vehículos de cero emisiones, ya que no emiten emisiones de CO_2 ni contaminantes atmosféricos locales durante la operación. La descarbonización del transporte por carretera es difícil, ya que significa tener que reducir las emisiones de CO_2 de una multitud de fuentes puntuales dispersas. Esto es diferente con el hidrógeno y la electricidad, que están libres de emisiones en el punto de uso en el vehículo, centralizan las emisiones de CO_2 y las trasladan completamente hacia arriba a la etapa de producción del combustible. Siempre que se produzcan a partir de materias primas con bajo/cero contenido en carbono o que el CO_2 generado durante su producción sea capturado, usado y almacenado, el hidrógeno y la electricidad ofrecen un medio eficaz para descarbonizar toda la cadena de suministro de combustible. Tanto el hidrógeno como la electricidad también reducen la dependencia del petróleo del sector del transporte abriendo éste a una cartera mucho más amplia de fuentes de energía primaria. El principal atractivo de estos coches eléctricos y, de hecho, la mayor ventaja sobre el hidrógeno es que la infraestructura de distribución de combustible, es decir, la red eléctrica, ya existe. En consecuencia, una red de recarga eléctrica puede crecer orgánicamente, mientras que el obstáculo es desproporcionadamente más alto para los vehículos de hidrógeno, ya que debe construirse primero una nueva y dedicada infraestructura de repostaje de hidrógeno con cobertura geográfica suficiente y con la aceptación del cliente. Sin embargo, aún sería necesario implementar una extensa red de puntos de recarga, con todas las posibles opciones de carga que tienen sus propios desafíos específicos, sobre todo con respecto a la viabilidad y aceptación del cliente, pero también de viabilidad económica. La carga normal (lenta), en casa o en público, tarda entre 3 y 8 h; la carga rápida, por otro lado, permite la recarga (parcial) de una batería en 15-30 minutos, pero hay incertidumbre sobre el impacto en la degradación del rendimiento de la batería con el tiempo y la estabilidad de la red con un despliegue gran escala. Las inversiones de capital para implementar una gama de infraestructuras de carga eléctrica varían de 1500 a 2500 \$ por vehículo, que es comparable a la de los FCEV de hidrógeno. Debido a su naturaleza modular, la infraestructura de carga eléctrica es más fácil de construir inicialmente. Pero en algún momento los costes de infraestructura para los FCEV caen por debajo de los de los BEV, ya que el número de estaciones de carga sigue siendo acorde con el número de

coches, debido al largo tiempo de recarga, y porque los costes de inversión específicos para las estaciones de hidrógeno disminuyen con el aumento del tamaño de estas estaciones, según sea necesario para dar servicio a una creciente flota de vehículos de pila de combustible. A diferencia de esto, hay economías de escala limitadas para las estaciones de carga eléctrica y, además, una vez implementadas, las estaciones de repostaje de hidrógeno (HRS) pueden acomodar un número de FCEV sin mayor inversión (hasta que el crecimiento de la flota de FCEV requiera ampliaciones de capacidad), debido al rápido tiempo de repostaje de solo unos minutos. Los BEV son la solución de mayor eficiencia energética y superior a la de los FCEV ya que la eficiencia de descarga de una batería es casi el doble de la eficiencia de conversión de una pila de combustible. La tecnología de batería más prometedora para los automóviles en la actualidad es la batería de iones de litio. La baja densidad de energía y, como consecuencia, el tamaño y el peso de estas baterías presentan una limitación en la gama de vehículos que funcionan exclusivamente con baterías. Por esta razón, la tecnología de batería es la más adecuada para alimentar automóviles más pequeños y la más compatible con viajes de corta distancia, como la conducción urbana. Si el rendimiento de las baterías mejorara notablemente y al mismo tiempo, los costes pudiesen reducirse, los BEV representarían una solución completa para descarbonizar el transporte por carretera, haciendo así, la discusión sobre el hidrógeno en gran parte obsoleta. Sin embargo, tiene que entenderse que, debido a la química de la batería, siempre habrá compensaciones inherentes entre la densidad de potencia, densidad de energía, longevidad, seguridad y coste de las baterías. Por ejemplo, debido a la baja densidad de energía y los altos costes de las baterías, el aumento de la autonomía eléctrica de los vehículos por encima de 150 km (en condiciones reales de conducción) será muy costosa de conseguir. Pero a pesar de esta limitación en el recorrido, el tamaño de este segmento del mercado puede ser significativo, como, por ejemplo, incluso con una autonomía totalmente eléctrica de 60 km, una distancia suficiente para la mayoría los viajeros diarios, se cubriría hasta dos tercios del kilometraje anual (en promedio, menos del 20% de los viajes superan los 60 km de distancia). Sin embargo, la aceptación del mercado es claramente un factor crucial para el éxito de los BEV, los clientes deben aceptar las limitaciones inherentes de los coches totalmente eléctricos, ya que tienen que ajustar su comportamiento de movilidad a las condiciones técnicas del vehículo. La aceptación del cliente se correlaciona particularmente con la autonomía y los costes limitados; los inconvenientes de tiempos de recarga posiblemente largos, así como los patrones de carga restrictivos y la accesibilidad de las estaciones de recarga públicas también juegan un papel importante, particularmente con la penetración significativa de automóviles de este tipo. El hecho de que los BEV solo cubrirán una fracción del rango de conducción, aunque suficiente para las necesidades de conducción diarias típicas, puede plantear un particular desafío a su atractivo, ya que los consumidores aún pueden tener dificultades para aceptar un vehículo que tiene un alcance limitado y que probablemente tendrían que pagar un segundo automóvil para superar este problema de inferior recorrido.

Los HEV brindan un rango extendido (actualmente sobre la base de incorporar un motor de combustión interna) y superan algunas de las deficiencias de los vehículos totalmente eléctricos y, por lo tanto, pueden actuar como tecnología puente para el transporte de pasajeros. Dependiendo solo en parte de la potencia de la batería, los HEV tienen requisitos más bajos en cuanto al rendimiento de la batería y una batería más pequeña en cuanto a capacidad que los BEV, lo que limita su autonomía de conducción totalmente eléctrica a unos 50-80 km. Pero, como se indicó anteriormente, incluso con esta gama, los híbridos enchufables podrían alimentar la mayoría de su demanda de energía de la red eléctrica, lo que reduce drásticamente la demanda de combustible líquido y las emisiones de CO_2 relacionadas. En esta etapa, baste decir que dentro de las opciones disponibles para abordar los objetivos ambientales y de seguridad energética, el

Hidrógeno y Celdas de Combustible:
tecnologías, aspectos energéticos, económicos y medioambientales.

hidrógeno se considera uno de los principales combustibles alternativos para el futuro transporte por carretera:

- Los FCEV son una de las dos únicas opciones de vehículos de emisiones verdaderamente cero y la eficiencia de la transmisión de potencia mediante pila de combustible es aproximadamente el doble que la transmisión mediante motor de combustión interna (50% frente a 25-30%).
- Los FCEV combinan la comodidad y los beneficios de la conducción eléctrica (silenciosa y eficiente) con la conveniencia de los vehículos tradicionales en términos de autonomía y tiempo de repostaje (normalmente en exceso de 400 a 500 *km* en un solo repostaje en 3-5 *min*, con 700 *bar* de hidrógeno a bordo almacenado) y así ofrecen una propuesta atractiva a los clientes.
- Con un rango de conducción y un rendimiento comparables a los motores de combustión interna, los FCEV son la solución más baja en carbono para autos medianos/grandes y viajes más largos.
- Debido a las características de densidad de energía más favorables en comparación con las baterías, el hidrógeno, y las pilas de combustible son más adecuadas para electrificar una amplia gama de vehículos de carretera, desde pequeños automóviles a autobuses y camiones ligeros.
- El hidrógeno se puede producir a partir de cualquier fuente de energía primaria y potencialmente libre de CO_2 , como a partir del agua utilizando electricidad, pudiendo generarse a partir de una amplia gama de fuentes de energía renovable. El hidrógeno también se puede producir a partir de combustibles fósiles como el gas natural o el carbón, y las tecnologías de captura, uso y almacenamiento de carbono juegan un papel en la descarbonización de estas fuentes mediante su implementación, para de este modo secuestrar la corriente de gas concentrado en CO_2 resultante de los procesos de producción.

Los BEV pueden percibirse como un importante competidor de los FCEV de hidrógeno, pero de hecho los dos son bastante complementarios. Los BEV son una solución parcial solo cuando se trata de descarbonizar el transporte personal. Todavía se necesitan otras soluciones para larga distancia. Los HEV con un motor alternativo de combustión interna que amplía el rango de recorrido pueden compensar las limitaciones de rango de recorrido de los BEV, pero no ofrecen una solución completa de cero emisiones como lo hacen los FCEV. Como los FCEV con 700 *bar* de almacenamiento de hidrógeno, alcanzan una autonomía comparable a la del operador tradicional mediante coches de MACI, el hidrógeno y las pilas de combustible son al mismo tiempo más adecuados para coches más grandes. En cuanto al coste, tanto los BEV como los FCEV probablemente tendrán un precio de compra más alto que los automóviles basados en MACI (relacionado con los costes de la tecnología de baterías y pilas de combustible), pero a la larga, ofrecen el potencial para reducir los costes de combustible (debido a una mayor eficiencia) y unos costes menores en mantenimiento (debido a menos partes giratorias en el vehículo).

Las aplicaciones emergentes del hidrógeno se consideran principalmente que son como combustible para los FCEV, por razones descritas anteriormente, y como un medio potencial de almacenamiento para la electricidad de energías renovables intermitentes como la energía eólica. Además, existe un pequeño mercado para pilas de combustible portátiles que utilizan hidrógeno para proporcionar electricidad a dispositivos electrónicos o en situaciones fuera de la red. Mirando más hacia el futuro, el hidrógeno también puede usarse para la generación de electricidad y calor en pilas de combustible estacionarias, en viviendas o aplicaciones comerciales. Dada su versatilidad con respecto a la gama de posibles áreas de aplicación, el hidrógeno también se conoce como un vector energético. Sin embargo, cabe destacar que el hidrógeno no es una fuente de energía en sí misma,

sino un portador de energía secundario de la misma manera que la electricidad. Similar a la electricidad, en la medida en que la seguridad del suministro o las emisiones de GEI estén en cuestión, cualquier ventaja del uso de hidrógeno depende de cómo el hidrógeno se produce.

También se han acordado estándares comunes para el hidrógeno y los equipos de los FCEV, reduciendo aún más su complejidad y costes, como conexiones estándar, límites de seguridad y requisitos de rendimiento para el reabastecimiento de hidrógeno que ha sido establecido por varias normas SAE e ISO. Aunque se han logrado importantes reducciones de costes, los FCEV siguen siendo muy caros a bajos volúmenes de producción. El sistema de pila de combustible es el componente de coste más significativo (junto al tren de potencia eléctrico y el tanque de hidrógeno) y aún no es competitivo en costes. El mayor desafío es reducir drásticamente los costes de la pila de combustible desde el nivel actual de unos 500-800 \$/kW para series pequeñas en al menos un factor de 10 a unos 50 \$/kW, que es similar a los MACI actuales. Se espera que estas reducciones de costes se logren en gran medida al aumentar la producción para aprovechar los efectos de las economías de escala, por ejemplo pasando de la producción por lotes a la producción continua. Se esperan reducciones adicionales de las mejoras en ingeniería con la optimización de la tecnología, y de la competencia y la innovación derivadas del desarrollo de nuevas cadenas de suministro de tecnologías relacionadas con los FCEV. A pesar del reconocimiento de los beneficios potenciales de la movilidad basada en hidrógeno, las vías para lograr tal transición se siguen debatiendo. Un desafío particular es que se desarrolle la implementación de una infraestructura de suministro de hidrógeno, que comprende producción, distribución, y la instalación de hidrogeneras, que requerirá de considerables gastos de capital e implican un alto riesgo de inversión con respecto a la futura absorción de la demanda de hidrógeno.

Los casos de negocio para la conversión de hidrógeno son muy complejos y rara vez viables en las condiciones del mercado actual y de los marcos regulatorios existentes. El principal desafío para la conversión de hidrógeno es más económico que técnico. Incluso si las tecnologías subyacentes se encuentran en diferentes etapas de madurez y, en algunos casos, aún no han demostrado su viabilidad, la tecnología en sí no parece ser un impedimento significativo al desarrollo de hidrógeno electrolítico. Las principales incertidumbres radican en el alcance de las reducciones de costes y la monetización de los beneficios de los servicios de hidrógeno. La reducción de costes es un requisito previo para la comercialización. Más allá de las innovaciones que podrían alterar el panorama tecnológico (por ejemplo, nuevos catalizadores), las principales áreas de enfoque es la ingeniería y la fabricación para permitir una mayor escalabilidad y capitalizar el conocimiento acumulado. Además, los beneficios de las soluciones de hidrógeno electrolítico son difíciles de evaluar y monetizar. La mayoría de los supuestos mercados finales son prácticamente inexistentes en la actualidad y están sujetos a la creciente penetración de renovables variables. Algunas aplicaciones de nicho, como la energía de respaldo en ubicaciones remotas, podrían surgir a corto plazo, pero es poco probable que se convierta en un mercado masivo en el que se puedan lograr importantes reducciones de costes. El uso de hidrógeno electrolítico como producto se acerca más a la comercialidad, ya que el hidrógeno electrolítico encaja mejor en la estructura actual del mercado y obtiene precios de mercado final más altos que cuando la conversión se monetiza como un servicio. Sin embargo, en las condiciones actuales del mercado y con excepción de unas pocas aplicaciones del hidrógeno comercial, seguirán siendo necesarios mecanismos de apoyo para soluciones bajas en carbono. Por ejemplo, la mezcla de hidrógeno y la metanización no puede competir con el gas natural en términos de poder calorífico en ausencia de una prima por ser neutro en carbono. Poner en marcha servicios de conversión como el almacenamiento de electricidad para arbitraje de

precios, optimización de la planta de carga base o inversión diferida en la red eléctrica parece difícil a corto plazo. La prestación de servicios de red que utilizan electrolizadores para controlar la energía es una excepción notable. Las áreas remotas y las islas podrían ofrecer oportunidades para probar la monetización de los servicios de hidrógeno probando la economía de un mix energético con una alta contribución de las energías renovables, y la capacidad de dicho mix energético para garantizar el suministro. Las soluciones híbridas de energía de respaldo a base de baterías, por ejemplo, podrían ser económicas para torres de telecomunicaciones remotas alimentadas por energía solar fotovoltaica. Como reflejo de la complejidad de la cadena de valor técnica, numerosas partes interesadas interactúan en la conversión, almacenamiento y usos finales. Esta complejidad puede ser un impedimento para la conversión del hidrógeno, ya que podría disuadir a los pequeños inversores. Simplificando y clarificando procesos, por tanto, la regulación es fundamental para hacer atractivo el modelo empresarial de conversión. Los modelos comerciales para la conversión requerirán de más I+D para desarrollar herramientas de optimización, es probable que la rentabilidad del hidrógeno dependa de la agrupación de aplicaciones y fuentes de ingresos. Las numerosas entradas y salidas que existen requieren herramientas de optimización multidimensionales, que están, en la actualidad, ausentes en el sector energético. La investigación académica ha avanzado más en el aspecto técnico que en la economía y las finanzas. Un esfuerzo significativo es, por tanto, esencial para desarrollar la dimensión de modelado. Por último, los aspectos económicos de las soluciones de almacenamiento de energía a base de hidrógeno son inherentemente específicos del sistema y de la aplicación. Inversores, formuladores de políticas y tomadores de decisiones, por lo tanto, es necesario que evalúen cómo se comparan las soluciones apropiadas a base de hidrógeno con las alternativas, en el contexto de las condiciones locales específicas de la aplicación. El modelado del almacenamiento debe realizarse con un nivel de detalle muy alto en las dimensiones de tiempo y espacio para que sea útil y esto sigue siendo un verdadero desafío para la industria.

Las soluciones de hidrógeno basadas en energías renovables implican pocos desafíos ambientales, pero las preocupaciones de seguridad y la aceptación social no deben subestimarse. La conversión de electricidad renovable variable en hidrógeno implica pocos desafíos ambientales. En general, las soluciones para el almacenamiento de hidrógeno resultan en emisiones más bajas que otras tecnologías de almacenamiento de energía, aunque sus contaminantes del ciclo de vida completo y las emisiones de GEI dependen de las principales fuentes de energía y de la tecnología de producción de energía. También es muy poco probable que el uso de la tierra sea una limitación para las soluciones de conversión basadas en hidrógeno, aunque los sistemas basados en energías renovables podrían enfrentarse a problemas en relación con sus necesidades de terreno. Los módulos de electrolización requieren una superficie mínima (normalmente alrededor de $75 \text{ m}^2/\text{MW}$ de H_2). Cuando el hidrógeno se utiliza para enriquecer la producción de biocombustibles mediante el reciclaje del exceso de CO_2 , en realidad, se está maximizando el uso de la bioenergía en la tierra. Finalmente, el requerimiento de agua para la electrólisis donde se utiliza como materia prima y para refrigeración es un factor importante a considerar en una evaluación de impacto ambiental de las soluciones de H_2 , pero suele ser menor que para otras tecnologías de generación de energía con bajas emisiones de carbono. Normalmente, se necesitan alrededor de 250-560 litros de agua por MWh de hidrógeno producido. Los requisitos de refrigeración son mucho mayores, pero pueden evitarse mediante el uso de torres de evaporación y lazos de circuito cerrado.

El hidrógeno plantea problemas de seguridad debido a la combinación de su naturaleza inflamable y explosiva y su composición molecular. Los riesgos son relativamente limitados en condiciones al aire libre, donde el hidrógeno se eleva

rápidamente y se diluye en concentraciones no inflamables. Pero, en espacios reducidos, puede conducir a altas concentraciones en la parte superior de una instalación, aumentando el riesgo de explosión e incendio. De hecho, los riesgos del hidrógeno son particularmente problemáticos porque las fugas de hidrógeno son difíciles de detectar. El hidrógeno es incoloro e inodoro, y la adición de un odorizante químico no es posible debido al pequeño tamaño molecular. Es virtualmente indetectable para los humanos. Por lo tanto, los sensores son cruciales para prevenir incidentes. Aunque existen y se utilizan en la industria, las tecnologías son muy voluminosas y caras, y no pueden distinguir de forma fiable entre las moléculas de hidrógeno y el metano. Un historial de señales falsas las hace poco prácticas para una amplia implementación de soluciones del H_2 . Se necesita de más I+D en sensores, instalaciones de prueba y certificación. Finalmente, la colaboración internacional es esencial para el desarrollo de regulaciones, códigos y estándares armonizados. El hidrógeno tiene un historial de uso seguro en las industrias química y petroquímica, donde se maneja de manera similar a otros combustibles. Los pequeños usuarios finales, mientras tanto, se encuentran sujetos a marcos regulatorios muy estrictos que pueden ser sobreprotectores. Pasar del uso limitado por mano de obra capacitada al uso público requerirá un delicado equilibrio de las regulaciones existentes. Además, el uso de hidrógeno como portador de energía es un concepto relativamente nuevo y puede ser vulnerable a percepciones públicas erróneas. Con ese fin, la educación es esencial y debe proporcionar información sobre la seguridad, así como enfatizar las ventajas ambientales del hidrógeno como combustible.

Existen multitud de opciones para abordar las reducciones necesarias de emisiones de CO_2 y contaminantes del aire del transporte por carretera. Las principales son las medidas del lado de la demanda destinadas a reducir el volumen de transporte (por ejemplo, provocando un cambio modal de los automóviles privados al transporte público o cambiando el transporte de mercancías de las carreteras al ferrocarril), vehículos más eficientes y combustibles más limpios.

El transporte por carretera se encuentra en una fase de cambios significativos. El futuro verá un crecimiento de la cuota de FCEV en las carreteras. Los primeros productos serán turismos, furgonetas, autobuses y vehículos de dos ruedas. La tecnología tanto para los vehículos como para la infraestructura del hidrógeno está lista para el mercado. Se han logrado importantes reducciones de costes. Muchos países industrializados están considerando los FCEV como una de las soluciones más prometedoras para la movilidad sostenible del futuro. La generación actual de FCEV ha alcanzado una madurez técnica y un rendimiento que cumpla con todas las expectativas del cliente. Sin embargo, todavía existen importantes esfuerzos que son necesarios realizar para lograr la plena comercialización. Los trenes motrices basados en FC deben reducir significativamente su coste, ser más livianos, más pequeños, más confiables y tener una vida útil de al menos 10 años. Esto se logrará mediante una mayor investigación y desarrollo en la industria y las organizaciones de investigación, así como a través de la fabricación masiva de componentes y de FCEV. Con respecto a los costes de los FCEV, se espera que se genere un rango de costes similar al de los HEV alcanzándose alrededor de 2021. Pensando que la infraestructura mínima necesaria de hidrogeneras también esté disponible, la comercialización completa puede comenzar en este período de tiempo. El número de FCEV crecerá posteriormente de forma significativa contribuyendo considerablemente a la reducción de las emisiones de GEI y a reducir el consumo de energía. Los FCEV serán entonces parte de la cartera de producción de todos los fabricantes de vehículos. La variedad de trenes de transmisión de FC disponibles crecerá de manera constante y alcanzará un estado en el que se puedan suministrar todas las clases de potencia necesarias para los vehículos, de forma que los clientes podrán elegir el tren de transmisión basado en pila de combustible como una de las opciones para cada tipo de vehículo. El creciente número de vehículos también conducirá a una etapa

de negocio muy positiva para los operadores de las estaciones de servicio. La inversión en tecnología relacionada con hidrogeneras en los primeros años dará sus frutos y una densa red de estaciones de repostaje de energía que ofrecerán el hidrógeno será una parte familiar de la infraestructura vial.

Al mirar los sistemas de energía del futuro, el hidrógeno ofrece una serie de beneficios como portador de energía, y estos beneficios están recibiendo gran atención como prioridades políticas. El hidrógeno es un portador de energía flexible, que junto con la electricidad podría proporcionar la columna vertebral de un futuro sistema energético altamente descarbonizado. Mientras que el hidrógeno tiene un gran futuro como vector energético bajo/nulo en CO_2 , es principalmente como combustible alternativo en el sector del transporte donde el hidrógeno encontrará presumiblemente su camino en el sistema energético. Esto es porque los FCEV tienen el potencial de responder simultáneamente a todos los principales objetivos políticos de las fuentes de energía del transporte, es decir, reducción de emisiones de CO_2 , seguridad energética y reducción de la contaminación del aire. Una ventaja particular de los FCEV, en comparación con los vehículos eléctricos puros, que ofrecen los mismos beneficios, es que logran un rendimiento comparable en términos de tiempo de repostaje y autonomía de conducción como los vehículos de motor de combustión interna tradicionales. Esto último hace que las pilas de combustible de hidrógeno sean adecuadas para electrificar una amplia gama de vehículos de carretera, que van desde coches pequeños hasta autobuses y camiones ligeros.

La introducción generalizada del hidrógeno como combustible para vehículos se enfrenta a dos desafíos importantes: desarrollar FCEV rentables y desarrollar una infraestructura para la producción de hidrógeno, su distribución y repostaje. Tanto el lado de la oferta de hidrógeno como el lado de la demanda deben sufrir simultáneamente una transformación fundamental, ya que no se trabajará uno sin el otro. Además, es difícil predecir como de rápido los consumidores aceptarán y comprarán coches de hidrógeno, tanto más a la luz del enfoque actual en los BEV y HEV, y el hecho de que no habrá un número significativo de FCEV durante un par de años más. Sin embargo, se ha avanzado considerablemente hacia la comercialización del hidrógeno como combustible alternativo durante la última década, varios programas de demostración del hidrógeno y de los FCEV han resaltado su viabilidad técnica, mientras que los estudios de mercado y las proyecciones de los fabricantes de automóviles han confirmado una perspectiva favorable de viabilidad económica del FCEV con producción en volumen, después de la fase inicial de desarrollo de un mercado precomercial. El mayor progreso se ha visto en el desarrollo de automóviles de pila de combustible y autobuses, y de los sistemas de distribución y repostaje de hidrógeno, incluido el desarrollo de códigos y normas internacionales. El enfoque está cambiando actualmente para permitir el desarrollo del mercado. En los últimos años, han surgido varias iniciativas de infraestructura, y la planificación y creación de redes iniciales de hidrogeneras ha comenzado en varios países. Se puede decir que actualmente el desarrollo del mercado más que el desarrollo tecnológico está considerado como la principal barrera para la introducción del hidrógeno y el despliegue del FCEV. Pero el desarrollo de una infraestructura de repostaje de hidrógeno todavía presenta grandes riesgos e incertidumbres. Estos se relacionan principalmente con el largo período de subutilización de las estaciones de servicio de hidrógeno y, como consecuencia, el hecho de que no habrá un negocio positivo en el caso de operadores minoristas durante unos 10 a 15 años. Para superar esta barrera, el hidrógeno dentro de la movilidad requiere de un esfuerzo conjunto entre todos los actores relevantes e interesados. El hidrógeno necesita un enfoque colaborativo y consorcios multilaterales para superar el desafío de la infraestructura y compartir los riesgos, ya que en este caso es demasiado arriesgado para una sola empresa. El enfoque basado en coaliciones mediante recientes iniciativas de desarrollo de mercado ha demostrado ser un éxito hasta ahora para estimular la colaboración público-privada en la comercialización de vehículos

de hidrógeno y su infraestructura asociada. A pesar del progreso que se ha logrado, el hidrógeno (como cualquier otro combustible alternativo) es poco probable que surja en los mercados energéticos futuros sin una política decisiva y favorable basada en medidas de apoyo. Tales medidas deben implementarse y mantenerse el tiempo suficiente para crear conciencia pública y estimular la aceptación del hidrógeno por parte de los consumidores y garantizar la seguridad de la inversión para los empresarios, ya que son necesarios para la fabricación de vehículos y la construcción de la infraestructura mucho antes de que un mercado real prospere. La cooperación internacional también será fundamental para establecer las infraestructuras de hidrógeno porque los vehículos se conducen, importan y exportan a través de las fronteras nacionales. Por último, pero no menos importante, el público deberá recibir formación y educación en el uso de tecnologías de hidrógeno, por ejemplo, en el repostaje de los vehículos de hidrógeno. Lo que acabaría con las perspectivas del hidrógeno como combustible es la oferta de una batería ideal de capacidad ilimitada ya que el hidrógeno es menos eficiente que la electricidad, incluso cuando se utiliza en una pila de combustible y/o un suministro ilimitado de biocombustibles sostenibles, porque el hidrógeno es más dificultoso de distribuir y utilizar que los combustibles líquidos. Sin embargo, es seguro asumir que nada de esto se hará realidad. Mientras que la fracción de la movilidad realizada por electricidad indudablemente crecerá, ya sean vehículos de propulsión eléctrica alimentados por una batería o pila de combustible, ya sea directamente o mediante una transmisión híbrida, es poco probable que haya una solución milagrosa que satisfaga todos los criterios clave de economía, rendimiento y medio ambiente. El sector del transporte por carretera será testigo de una evolución mucho más hacia una cartera diversificada y regional fragmentada de motores y combustibles durante las próximas décadas, ya que todas las opciones están sujetas a restricciones propias de algún tipo. En el corto a medio plazo, el hidrógeno será una opción adicional a los biocombustibles y la electricidad pudiendo ofrecer seguridad energética y reducción de emisiones de CO_2 . A la larga, sin embargo, el hidrógeno promete superar algunas de las limitaciones de los biocombustibles y la electricidad, lo que permitirá una mayor descarbonización del transporte por carretera. En particular, la tecnología actual de batería sugiere que los vehículos eléctricos de batería completa serán principalmente una opción para viajes de corta distancia (urbanos), debido a su rango de conducción limitado; para un rango mayor, se deberá confiar en la combinación de la tecnología híbrida enchufable, y por lo tanto, será una solución parcial solo para la reducción de CO_2 en el sector del transporte. En este sentido, los FCEV de hidrógeno son complementarios, ya que cubren todo el espectro de conducción. En cuanto a la economía, no debería haber ninguna duda de que los beneficios de menores emisiones de CO_2 , aire limpio, diversificación de fuentes primarias de energía y transición a todas las energías renovables tienen un coste inicial para la sociedad. Pero éstos pueden finalmente competir con la reducción en los costes de las baterías y las pilas de combustible, las economías de escala y potencialmente costes crecientes de combustibles fósiles y especificaciones para los motores de combustión interna.

A través de la electrólisis, el hidrógeno también proporciona un mecanismo potencial y una fuente de flexibilidad que permite una amplia integración de fuentes de energía renovables intermitentes en el sistema de energía. Como la electricidad como medio de almacenamiento, el hidrógeno compite con otras medidas de flexibilidad para integrar las energías renovables fluctuantes, como la expansión de la capacidad de interconexión entre los mercados de la electricidad, gestión del lado de la demanda y varias otras opciones de almacenamiento. Para utilizar todo su potencial, el hidrógeno debe convertirse en una parte integral del sistema energético como portador de energía universal junto a la electricidad, con su capacidad adicional de almacenamiento de la electricidad. Hasta qué punto se considera que el hidrógeno juega un papel en el sistema

energético global varía ampliamente en varios escenarios. La penetración de hidrógeno se asume que se dará generalmente en países altamente industrializados en escenarios con una política climática estricta, donde el sector del transporte debe reducir significativamente las emisiones de CO_2 , las energías renovables y/o tecnologías CCUS se promuevan a gran escala, el precio del petróleo se mantenga por encima de los 80-100 \$/barril a medio y largo plazo, y los precios del gas sean también altos, y no exista un gran avance tecnológico en las baterías de los vehículos. Los sistemas y tecnologías energéticas evolucionan lentamente, por ejemplo, el motor de combustión tardó más de un siglo en desarrollarse, y mejorar y alcanzar el actual nivel de penetración. El hidrógeno y las pilas de combustible no se comportarán de forma diferente, y tomará varias décadas el poder llevar a cabo la construcción de una infraestructura de hidrógeno y también que el hidrógeno pueda introducirse mediante una contribución significativa en la mezcla de combustibles.

El Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico del Gobierno de España abrió el día 29 de Julio de 2020 el periodo de información pública de la “Hoja de Ruta del Hidrógeno: una apuesta por el hidrógeno renovable”. En concreto, el documento tiene por objeto proporcionar las señales adecuadas para fomentar el desarrollo de estas tecnologías en España, con gran potencial para la cadena de valor industrial del país y consolidar un sistema eléctrico 100% renovable antes de la mitad de siglo. El borrador de la “hoja de ruta” incluye medidas para, entre otras cuestiones, preparar el marco regulatorio y favorecer la investigación e innovación, y marca objetivos a 2030, entre ellos, alcanzar una determinada capacidad instalada de electrolizadores, el sistema para obtener hidrógeno renovable empleando agua y electricidad de origen renovable como materias primas, de al menos 4 GW, lo que representa un 10% del objetivo marcado por la Comisión Europea para el conjunto de la UE. Además, se establece la meta de un 25% del consumo de hidrógeno industrial de origen renovable en 2030. El Ministerio señaló que el documento es coherente con la Estrategia Europea del Hidrógeno, que aprobó la Comisión Europea el 8 de julio, con el Plan Nacional Integrado de Energía y Clima (PNIEC) 2021-2030 y la Estrategia a Largo Plazo 2050. Así, define a día de hoy las oportunidades que abre el hidrógeno para España, entre las que destacan su contribución a la disminución de emisiones de gases de efecto invernadero. Igualmente, permitirá la penetración de un mayor porcentaje de energías renovables en el sistema eléctrico; ayudará a disminuir la dependencia energética nacional; favorecerá la descarbonización de los sistemas energéticos aislados, especialmente los insulares; y contribuirá a que España pueda maximizar su potencial, en términos de generación de empleo y actividad económica, asociado a la transición energética. Además de su potencial como vector energético, al permitir el almacenamiento de energía a corto y largo plazo, lo cual aporta gestionabilidad al sistema, el hidrógeno presenta otras ventajas, como su utilización en pilas de combustible o su posible producción a partir de biogás sostenible procedente del sector agrario o de residuos sólidos urbanos, incentivando así la economía circular.

El valor de las soluciones a base de hidrógeno radica más en la conversión que en el almacenamiento, pero todavía está muy lejos del despliegue masivo. El valor de las soluciones de energía a base de hidrógeno reside principalmente en su capacidad para convertir la energía renovable verde en portadores químicos como el hidrógeno, metano, metanol y amoníaco. En otras palabras, el valor radica principalmente en su versatilidad. Más que un simple portador de energía, el hidrógeno puede actuar como puente entre diferentes ramas del sistema de suministro de energía optimizando el uso de la energía generada a partir de energía renovable a nivel del sistema y al mismo tiempo utilizar la infraestructura de los portadores químicos. Las aplicaciones de las soluciones de conversión basadas en hidrógeno son, en esencia, específicas del sistema. Sin embargo, sea cual sea el uso final y el sistema energético, el desarrollo de las soluciones a base de

hidrógeno están sujetas a tres requisitos previos, una mayor penetración de las energías renovables variables en el mix energético, la reducción del coste de la electrólisis, y algún tipo de apoyo de las autoridades públicas a corto y medio plazo. Las tecnologías individuales basadas en hidrógeno están ahora suficientemente probadas para permitir el establecimiento de grandes e integrados proyectos de demostración. Estos, sin embargo, todavía están bloqueados en gran medida por la gran inversión que suponen. La escala y su viabilidad/rentabilidad siguen siendo inciertas. Como resultado, la financiación pública y empresarial sigue siendo esencial. Además de la financiación, las autoridades públicas deben armonizar y adaptar los reglamentos, códigos y estándares para permitir el crecimiento de la industria del hidrógeno. Esta incluye la revisión de las condiciones bajo las cuales los electrolizadores contribuyen a los servicios auxiliares, la introducción de las normas que rigen la mezcla con el gas natural y el fomento, aceptación y educación mediante la participación de las partes interesadas junto con la formación de los futuros profesionales del hidrógeno. Finalmente, las autoridades públicas tienen una amplia variedad de incentivos temporales a su disposición para ayudar a transformar las soluciones basadas en hidrógeno en actividades con soluciones comerciales autosostenibles. Estos incluyen exenciones de tarifas de red, exenciones de impuestos y cuotas. La elección es principalmente una decisión política y depende de la característica particular de cada sistema. El capital acumulado necesario para la introducción del hidrógeno y los FCEV no debe considerarse como un impedimento disuasorio cuando se considera en relación con las inversiones estimadas que se requieren durante las próximas décadas en el sector energético en general. Pero el hidrógeno no debe evaluarse de forma aislada. En cambio, debe evaluarse en conjunto con las diversas alternativas, evaluar su potencial sin tener en cuenta las opciones en competencia daría lugar a conclusiones engañosas. Este trabajo aunque inicialmente sí era su objetivo no intenta dar una respuesta definitiva. El hidrógeno probablemente reemplazará principalmente a los combustibles a base de petróleo en el sector del transporte, mientras que otros portadores de energía como la electricidad seguirán desempeñando un papel fundamental. Por tanto, utilizar el término "economía del hidrógeno" puede ser engañoso. Actualmente, existe un número creciente de asociaciones público-privadas en varias partes del mundo con el objetivo de desarrollar el mercado de la movilidad del hidrógeno. ¿Estas asociaciones serán capaces de allanar por fin el camino para la introducción comercial de los vehículos a base de hidrógeno? ¿Continuará siendo el hidrógeno el combustible del futuro? Quizás en unos años sepamos mucho más...

7. BIBLIOGRAFÍA.

- [1] GONZÁLEZ GARCÍA-CONDE, ANTONIO. 2010. Producción, almacenamiento y distribución de hidrógeno. Madrid. INTA, Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial.
- [2] VÁSQUEZ RODRIGO, SALINAS FELIPE. 2018. Tecnologías del hidrógeno y perspectivas para Chile. Ministerio de Energía de Chile. Deutsche Gesellschaft für Internationale Zusammenarbeit (GIZ) GmbH. Alemania. www.giz.de.
- [3] IEA, 2019. The future of hydrogen. Report prepared by the IEA for the G20, Japan. IEA.
- [4] SHERIF, S.A., GOSWAMI, D. Y., STEFANAKOS ELIAS, K., STEINFELD, A. 2014. Handbook of Hydrogen Energy. New York. CRC Press.
- [5] TIMOTHY E. LIPMAN, ADAM Z. WEBER. 2019. Fuel Cells and Hydrogen Production. New York. Springer.
- [6] IBRAHIM DINCER, CALIN ZAMFIRESCU, 2016. Sustainable Hydrogen Production. Amsterdam. Elsevier.
- [7] VELU SUBRAMANI, ANGELO BASILE, T. NEJAT VEZIROGLU. 2015. Compendium of Hydrogen Energy. Cambridge. Elsevier.
- [8] GARCÍA, L.M., ARIZAMENDI, G., DIEGUEZ, P.M.. 2013. Renewable Hydrogen Technologies. Amsterdam. Elsevier.
- [9] XING YAN, L., RIUTARO, H. 2011. Nuclear Hydrogen Production (Handbook). New York. CRC Press.
- [10] ANDREW DICKS, L., DAVID RAN, A.J. 2018. Fuel Cell Systems Explained. Australia. John Wiley & Sons Ltd.
- [11] RYAN O'HAYRE, SUK-WON CHA, WHITNEY COLELLA, G. 2016. Fuel Cell Fundamentals. New Jersey. John Wiley & Sons Ltd.
- [12] HAYES, J.G., GOORDAZI ABAS, G. 2018. Electric Powertrain. California. John Wiley & Sons Ltd.
- [13] MASONI, P., ZAMAGNI, A. 2011. Guidance Document for Performing LCAs on Fuel Cells and H_2 Technologies. European Commission/FCH JU.
- [14] MELIDEO, D., ORTIZ CEBOLLA, R., WEIDNER, E. 2019. Life Cycle Assessment of Hydrogen and Fuel Cell Technologies. JRC. European Union.